

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-187316
(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl. G03F 7/004
C08K 5/00
C08K 5/02
C08L 25/18
C08L101/00
C08L101/06
G03F 7/032
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 10-365014 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 22.12.1998 (72)Inventor : YAMANAKA TSUKASA

(54) POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive photoresist composition superior in characteristics required for sensitivity and resolution and inner pattern profile dimensional stability from exposure process to heating process at the time of using far ultraviolet rays, especially, short wavelength light source, such as excimer laser beams.

SOLUTION: The positive photoresist composition is characterized by containing (A) a resin comprising repeated structural units protected by acetal groups to be decomposed by action of acid increased in solubility in an alkaline solution, (B) a first photoacid-generator, (C) a second photoacid-generator higher than the first generator (B) in decomposition efficiency, (D) a acid-decomposable dissolution preventer low in molecular weight, (E) an organic basic compound equivalent to 0.75-1.3 mol/n per 1 mol of (C), where (n) is the number of basic groups of the organic basic compound molecular.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-187316

(P2000-187316A)

(43)公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51)Int.Cl.
G 0 3 F 7/004
C 0 8 K 5/00
C 0 8 L 25/18

識別記号
5 0 3
5 0 1

F 1
G 0 3 F 7/004
C 0 8 K 5/00
C 0 8 L 25/18

5 0 3 A 2 H 0 2 5
5 0 1 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 69 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-365014

(22)出願日 平成10年12月22日(1998.12.22)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 山中 司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物及びそれを用いるパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】遠紫外光、とくにエキシマレーザー光などの短波長光源の使用に対して感度、解像力、定在波の内パタンプロファイル、露光から加熱工程までの寸法安定性などの必要特性の優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】(A)アセタール基で保護された繰り返し構造単位を酸の作用により分解しアルカリに対する溶解度が増大する構造単位として含む樹脂、(B)第1の光酸発生剤、(C)上記(B)の光酸発生剤よりも分解効率が高い第2の光酸発生剤、(D)低分子の酸分解性溶解阻止剤及び(E)上記(C)の第2の光酸発生剤の添加量1モルに対して0.7/n～1.3/nモル相当量の有機塩基化合物(nは有機塩基化合物分子中の塩基性基の数)を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

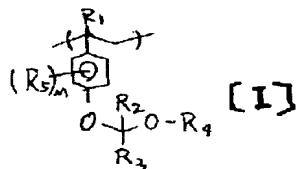
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)～(E)を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

(A) アセタール基で保護された繰り返し構造単位を酸の作用により分解してアルカリに対する溶解度が増大する構造単位として含む樹脂、(B) 第1の光酸発生剤、(C) 上記(B)の光酸発生剤よりも分解効率が高い第2の光酸発生剤、(D) 低分子の酸分解性溶解阻止剤、(E) 上記(C)の第2の光酸発生剤の添加量1モルに対して0.7/n～1.3/nモル相当量の有機塩基性化合物(nは有機塩基化合物分子中の塩基性基の数)。

【請求項2】 酸の作用により分解してアルカリに対する溶解度が増大する構造単位を含む樹脂が、下記一般式[I]の構造を5～10モル%含有する共重合体であることを特徴とする請求項1のポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



式中、R₁は、水素原子又はメチル基、R₂～R₄は各々独立に水素原子、アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はR₂～R₄のうちの任意の2つが互いに結合して5～7員環を形成してもよい。R₅は、アルキル基又はアルコキシ基を表し、nは0又は4以下の整数である。

【請求項3】 酸分解性溶解阻止剤のほかに、酸分解性基を有しないアルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする請求項1又は2のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項4】 第1の光酸発生剤(B)が、光の作用によりスルホン酸を発生する光酸発生剤であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項5】 第2の光酸発生剤(C)が、ヨードニウム塩であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項6】 第2の光酸発生剤(C)が、炭素数4～10のアルキル基又はアルコキシ基を置換基として有する置換ジフェニルヨードニウム塩であることを特徴とする請求項5のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項7】 (A) 酸の作用により分解しアルカリに対する溶解度が増大する構造単位を含む樹脂、(B) 第1の光酸発生剤、(C) 第1の光酸発生剤よりも分解効率が高い第2の光酸発生剤、(D) 低分子の酸分解性溶解阻止剤及び(E) 第2の光酸発生剤の添加量1モルに対して0.7/n～1.3/nモル相当量の有機塩基性化合物(nは有機塩基化合物分子中の塩基性基の数)を含有す

るポジ型フォトレジスト組成物を基板上に塗布する工程、塗布した基板を加熱処理する工程、マスクを介して塗布層に300nm以下の光で露光する工程、必要に応じて加熱処理した後に現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】 反射防止膜を有しない基板上に塗布してレジスト膜を設けることを特徴とする請求項7に記載のコンタクトホール用のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに関するものである。さらに詳しくは、エキシマレーザー光を含む遠紫外光領域を使用して高精細化したパターンを形成しうるポジ型フォトレジスト組成物とそれによるフォトファブリケーション工程に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 平版印刷、IC等の半導体製造、サーマルヘッドなどの回路基板などの製造などのフォトファブリケーション工程では、半導体ウェファー、ガラス、セラミック、金属などの基板上にスピンドル塗布法またはローラー塗布法で0.5～2.5μmの厚みにフォトレジストを塗布し、それを加熱し、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を紫外線などの活性光で焼き付け、必要により露光後ベークを施してから現像してレジストの画像を形成する。さらにこの画像をマスクとしてエッチングすることによって基板上のパターン加工を施すことが出来る。多くの場合、ポジ型フォトレジスト組成物と

して一般にアルカリ可溶性樹脂と感光物を組み合わせて用いており、とりわけノボラック型フェノール樹脂とナフトキノンジアジド化合物を組み合わせて含む組成物が用いられている。ノボラック樹脂とキノンジアジド化合物から成るポジ型フォトレジストは、プラズマエッチングに対して高い耐性、ナフトキノンジアジド化合物の溶解阻止及びその光照射によるカルボン酸に伴う溶解阻止能の消滅、その結果としてのノボラック樹脂のアルカリ溶解度の向上という有利な特性のために数多くの開発、実用化が行われ、0.8μm～2μm程度までの線幅加工においては十分な成果を収めてきた。

【0003】 しかし、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波長化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl、KrF、ArFなど)が検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成では、ノボラック及びナフトキノンジアジドの遠紫外領域に於ける吸収が強いために光

がレジスト底部まで到達しにくくなり、低感度でデーターのついたパターンしか得られないので、ノボラック・ナフオトキノンジアジド化合物のレジストでは、不十分である。

【0004】この問題を解決する手段の一つが、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学增幅系レジスト組成物である。化学增幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、基板上にパターンを形成させる組成物である。

【0005】上記ポジ型化学增幅レジストは、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によって酸を発生する化合物

(光酸発生剤)、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系に大別できる。これら2成分系あるいは3成分系のポジ型化学增幅レジストにおいては、露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。

【0006】このような光分解により酸を発生する化合物と組み合わせる樹脂の例として、アセタールまたはO、N-アセタール化合物との組合せ(特開昭48-89003号)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特開昭51-120714号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化合物との組合せ(特開昭55-12995号)、N-アシルイミノ炭酸化合物との組合せ(特開昭55-126236号)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ(特開昭56-17345号)、第3級アルキルエステル化合物との組合せ(特開昭60-3625号)、シリルエステル化合物との組合せ(特開昭60-10247号)、及びシリルエーテル化合物との組合せ(特開昭60-37549号、特開昭60-121446号)等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0007】同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下で加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、Polym. Eng. Sce., 23巻、1012頁(1983); ACS. Sym. 242巻、11頁(1984); Semiconductor World 1987年、11月号、91頁; Macromolecules, 21巻、1475頁(1988); SPIE, 920巻、42頁(1988)等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素(例えばt-ブチル、2-シクロヘキセ

ニル)のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、且つ、ナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系と比べて、Deep-UV領域での吸収が小さいことから、前記の光源短波長化に有効な系となり得る。

【0008】とりわけKrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合に特に光吸収の少ないヒドロキシスチレン系のポリマーに保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマーを用いたレジスト組成物が

10 提案されている。例えばポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸メチル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/フマロニトリル)、ポリ(p-1-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)など(特開平2-141636、特開平2-19847、特開平4-219757、特開平5-281745号公報など)などがその例であるが、これらは、露光から加熱処理までの時間経過とともに寸法の変動や、パターン形状の変化があるなど寸法、形状安定性の欠如があり、また、パターンの粗密依存性が大きく、その結果として解像力が不十分であったり、あるいは基板からの反射光との干渉による定在波がパターンの垂直プロファイルを損なったり、さらにはレジスト材料の貯蔵安定性が不十分であるなどの問題を持っています。なお改善を要する点が多い。

【0009】一方、KrFエキシマレーザーの248nmの光に対して光吸収の少ないヒドロキシスチレン系ポリマーを用い、その保護基としてポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)などを用いた樹脂が特開平2-209977、特開平3-206458、特開平2-19847号公報などに報告されているが、形状や寸法の経時変化、定在波の発生、解像力の不足などの上記の問題点は依然として解決されていない。

【0010】近年、ヒドロキシスチレンのアセタール誘導体を繰り返し構造単位として含む化学增幅型レジストが特開平2-161436号、特開平5-249682号などで提案されており、とくに特開平2-161436号では樹脂成分とポリハロゲン化物あるいはアミン類と組み合わせたレジストも開示されている。しかし、このレジストも形状や寸法が露光から加熱処理までの間に変化することが解決されておらず、結果としてレジストパターンの線幅の変化やプロファイルの劣化などが起こる。

【0011】ここで、上記のようなポジ型化学增幅レジストにおいて用いられる光酸発生剤については、N-イ

ミドスルホネート、N-オキシムスルホネート、o-ニトロベンジルスルホネート、ピロガロールのトリスメタノスルホネート化合物等が知られており、さらに、光分解効率が大きく画像形成性が優れるものとして、スルフォニウム、ヨードニウム化合物などが知られている。それらの対塩にはPF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻等の過フルオロリイス酸塩、さらにはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオンなどが知られている。また、溶剤溶解性も向上させるという観点から直鎖のアルキル基、アルコキシ基を1個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸も開示されている。しかしながら、それらのいずれも対アニオン元素による汚染、露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの細りなどの欠点の解決が不十分であり、かつ一層の感度、解像力の向上も望まれている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、遠紫外光、とくにエキシマレーザー光を使用する上記ミクロフォトファブリケーション本来の性能向上技術の課題を解決することで、つまりこの短波長光源の使用に対して感度、解像力、パターンプロファイル、露光から加熱工程までの間の寸法安定性などの必要特性を満足するレジスト組成物を提供することである。その中でも、とりわけ遠紫外光を用いても定在波の発生が少なく、したがって垂直方向のパターンプロファイルに優れ、かつ解像力が高いレジスト組成物とそれを用いるレジストパターンの作成方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討した結果、ポジ型化学増幅系において、本発明の目的とする上記の必要特性が、感光性組成物の構成に依存し、特定の組成の樹脂、複数の光酸発生剤の特定の組み合わせ、及び特定量の塩基性化合物の添加によって達成されることを知り、本発明に至った。即ち、本発明は下記構成のポジ型レジスト組成物及びそれを用いるレジストパターン作成方法によって達成される。

【0014】1. 下記(A)～(E)を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

(A) アセタール基で保護された繰り返し構造単位を酸の作用により分解しアルカリに対する溶解度が増大する構造単位として含む樹脂、(B) 第1の光酸発生剤、

(C) 上記(B)の光酸発生剤よりも分解効率が高い第2の光酸発生剤、(D) 低分子の酸分解性溶解阻止剤、

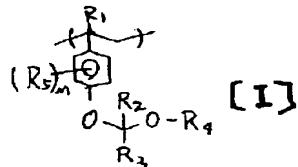
(E) 上記(C)の第2の光酸発生剤の添加量1モルに対して0.7/n～1.3/nモル相当量の有機塩基性化合物(nは有機塩基化合物分子中の塩基性基の数)。

【0015】2. 酸の作用により分解しアルカリに対する溶解度が増大する構造単位を含む樹脂が、下記一般式(I)の構造を5～10モル%含有する共重合体である

ことを特徴とする上記1に記載のポジ型レジスト組成物。

【0016】

【化2】



10

【0017】式中、R₁は、水素原子又はメチル基、R₂～R₄は各々独立に水素原子、アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はR₂～R₄のうちの任意の2つが互いに結合して5～7員環を形成してもよい。R₅は、アルキル基又はアルコキシ基を表し、nは0又は4以下の整数である。

【0018】3. 酸分解性溶解阻止剤のほかに、酸分解性基を有しないアルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする上記1又は2に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0019】4. 第1の光酸発生剤(B)が、光の作用によりスルホン酸を発生する光酸発生剤であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0020】5. 第2の光酸発生剤(C)が、ヨードニウム塩であることを特徴とする上記1～4のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0021】6. 第2の光酸発生剤(C)が、炭素数4～10のアルキル基又はアルコキシ基を置換基として有する置換ジフェニルヨードニウム塩であることを特徴とする上記5のポジ型フォトレジスト組成物。

【0022】7. (A) 酸の作用により分解しアルカリに対する溶解度が増大する構造単位を含む樹脂、(B) 第1の光酸発生剤、(C) 第1の光酸発生剤よりも分解効率が高い第2の光酸発生剤、(D) 低分子の酸分解性溶解阻止剤及び(E) 第2の光酸発生剤の添加量1モルに対して0.7/n～1.3/nモル相当量の有機塩基性化合物

(nは有機塩基性化合物分子中の塩基性基の数)を含有するポジ型フォトレジスト組成物を基板上に塗布する工程、塗布した基板を加熱処理する工程、マスクを介して塗布層に300nm以下の光で露光する工程、必要に応じて加熱処理した後に現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0023】8. 反射防止膜を有しない基板上に塗布してレジスト膜を設けることを特徴とする上記7に記載のコンタクトホール用のパターン形成方法。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポジ型フォトレジスト組成物及びそれを用いるレジストパターン作成方法について詳細に説明する。はじめにI. ポジ型フォトレ

40

塗布した基板を加熱処理する工程、マスクを介して塗布層に300nm以下の光で露光する工程、必要に応じて加熱処理した後に現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0023】8. 反射防止膜を有しない基板上に塗布してレジスト膜を設けることを特徴とする上記7に記載のコンタクトホール用のパターン形成方法。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポジ型フォトレジスト組成物及びそれを用いるレジストパターン作成方法について詳細に説明する。はじめにI. ポジ型フォトレ

50

ジスト組成物の樹脂成分について説明し、以下、II. 光酸発生剤成分、III. 塩基性化合物、IV. その他の構成成分の順に説明する。

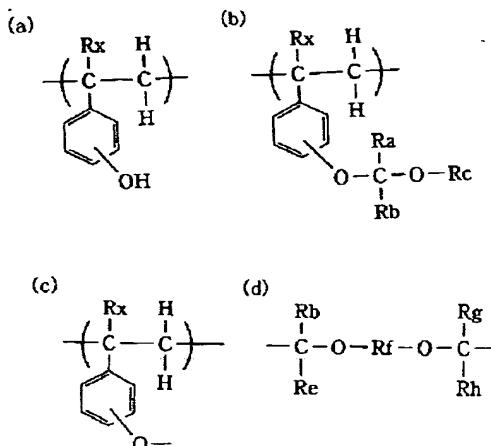
【0025】I-1. 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂
本発明における酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基（以後酸分解性基という）を有する樹脂は、少なくともアセタール基で保護された繰り返し構造単位を含む樹脂である。

【0026】アセタール基で保護された繰り返し構造単位の酸分解性基は $-O-B_0$ 基で表され、 B_0 がアルコキシメチル基であり、そのアルコキシ基及びメチル基は置換基を有してもよい。この酸分解性基を有する樹脂としては、部分的にアセタール基で保護された構造単位も含んでいるポリ-*p*-ヒドロキシスチレンが好ましく、更に好ましくは樹脂中に架橋構造を含む樹脂である。

【0027】アセタール基で保護された特に好ましい繰り返し構造単位は、前記一般式【I】で示される。一般式【I】において R_1 は、水素原子又はメチル基、 R_2 ～ R_4 は各々独立に水素原子、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～10の環状アルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～11のアラルキル基、又は R_2 ～ R_4 のうちの任意の2つが互いに結合して5～7員環を形成してもよい。 R_5 は、炭素数1～4の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数1～4の直鎖又は分岐アルコキシ基を表し、 n は0又は4以下の整数である。本発明の樹脂における一般式【I】の繰り返し構造単位の比率は1～90モル%であり、好ましくは5～50モル%である。一般式【I】で表される繰り返し構造単位を含む樹脂としては、更に好ましくは下記一般式(a)、(b)、(c)で示される繰り返し構造単位を含み、該一般式(c)で表される繰り返し構造単位において一般式(d)で表される連結基による架橋構造を有する樹脂である。

【0028】

【化3】



10

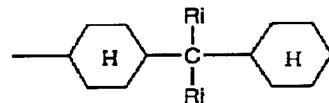
20

30

【0029】式(a)、(b)、(c)、(d)中、 R_x は、水素原子、メチル基を示し、 R_a 、 R_b 、 R_d 、 R_e 、 R_g 、 R_h は、各々独立に水素原子、炭素数1～8個の直鎖アルキル基、炭素数3～8個の分岐アルキル基、炭素数3～6個の環状アルキル基（但し、 R_a 、 R_b 、 R_d 、 R_e 、 R_g 、 R_h は同時に水素原子を表さない。また、 R_a と R_b 、 R_a と R_c 、 R_d と R_e 、又は R_g と R_h は、それぞれ結合して環を形成してもよい。）であり、 R_c は、炭素数1～8個の直鎖アルキル基、炭素数3～8個の分岐アルキル基、炭素数3～6個の環状アルキル基、炭素数3～8個の分岐アルキルカルボニル基。

【0030】

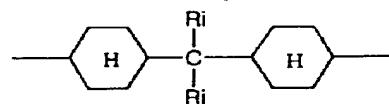
【化4】



【0031】を示す。 R_f は、炭素数1～6個の直鎖アルキレン基、炭素数3～8個の分岐アルキレン基、炭素数3～6個の環状アルキレン基。

【0032】

【化5】



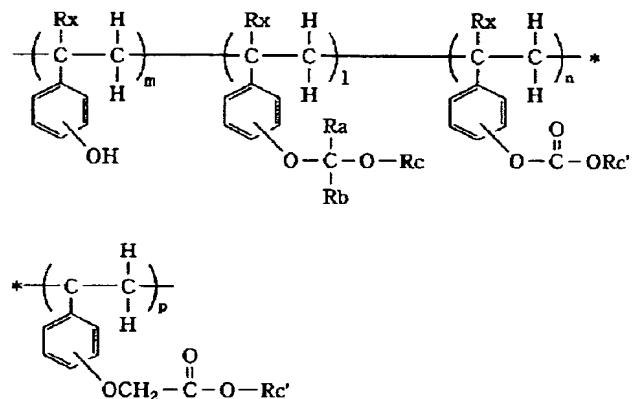
【0033】を表す。ここに、 R_i 、 R_j は、各々独立に水素原子、炭素数1～6個の直鎖アルキル基、炭素数3～8個の分岐アルキル基、炭素数3～6個の環状アルキル基を表す。

【0034】上記の一般式【I】及び一般式(a)～(d)において、直鎖アルキルとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル

基、ヘプチル基、オクチル基が挙げられるが、特に炭素数1～4個の直鎖アルキル基が好ましい。分岐アルキル基としては、例えばイソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルペンチル基、2-エチルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘキシル基、2-エチルペンチル基、2-エチル-3-メチルブチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられるが、特に炭素数3～5個の分岐アルキル基が好ましい。環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられるが、中でもシクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。R_aとR_b、R_aとR_c、R_dとR_e、又はR_gとR_hは、それぞれ結合して環を形成してもよく、その環としてはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等を挙げることができる。

【0035】一般式(a)～(d)において、R_fとしては炭素数1～6個の直鎖アルキレン基、炭素数3～8個の分岐アルキレン基、炭素数3～6個の環状アルキレン基としては、各々上記炭素数1～6個の直鎖アルキル、炭素数3～8個の分岐アルキル基、炭素数3～6個の環状アルキル基のところで挙げた具体例に対応する2価の基を挙げることができる。

【0036】一般式(a)、(b)、(c)で表される繰り返し構造単位の中で、繰り返し構造単位(b)の含有モル比率は、1～90%であり、好ましくは5～70%、より好ましくは5～50%である。また、繰り返し構造単位(c)の含有モル比率は、0～20%であり、好ましくは0.5～15%、より好ましくは0.7～1



【0042】式中、R_x、R_a、R_b、R_cは、前記と同義であり、R_{c'}は、R_cと同義である。また、1, m, n, pの比率は下記で表される。

$$1+m+n+p = 100$$

$$0.5 < 1/(1+n+p) < 0.95$$

$$0.05 < m/(1+m+n+p) < 0.90$$

また、n及びpは、それぞれ0～0.30、好ましくは0～0.20より好ましくは0～0.10である。

0%である。さらに、全共重合成分に対してアセタール基を有する成分のモル比率は1～90%であり、好ましくは5～50%である。

【0037】上記の樹脂のレジスト組成物中の添加量としては、全固形分に対して20重量%～99重量%、好ましくは40重量%～97重量%である。

【0038】一般式(a)、(b)及び(c)で表される繰り返し構造単位を含み、一般式(c)で表される繰り返し構造単位において一般式(d)で表される連結基による架橋構造を有する樹脂の重量平均分子量としては、5000～100000が好ましく、より好ましくは7000～50000である。

【0039】本発明のアセタール基を繰り返し構造単位として含む樹脂は、共重合成分として上記一般式(a)、(b)及び(c)で表される繰り返し構造単位と一般式(d)で表される連結基以外の別の繰り返し構造単位を含むことができる。そのような共重合成分の繰り返し構造単位としては、次に述べる本発明の樹脂と併用してもよい樹脂が含有する繰り返し構造単位を好ましく用いることができる。

【0040】中でも好ましく用いることができるものに上記のアセタール基以外の酸分解性基で部分保護された基が挙げられ、そのような酸分解性基を含む好ましい樹脂としては、アセタール基のほかにアルコキシカルボニルオキシ基及び/又はアルコキシカルボニルメトキシ基をも含む下記の構成の樹脂である。

【0041】

【化6】

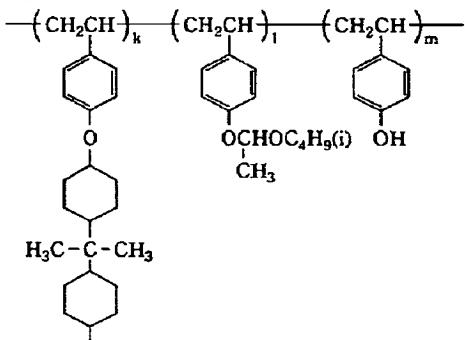
【0043】なかでもとくに好ましい樹脂は、tert-ブロトキシカルボニルオキシ基、sec-ブロトキシカルボニルオキシ基、tert-ブロトキシカルボニルメトキシ基及びsec-ブロトキシカルボニルメトキシ基から選ばれる一つ以上と前記したアセタール基とを酸分解性保護基とした構造単位を有する樹脂である。上記の①アセタール基で保護された繰り返し構造単位、②アルコキシカルボニルオキシ基又はアルコキシカルボニルメトキシ

基で保護された繰り返し構造単位の双方を含んだ樹脂を含めて本発明に適用されるアセタール基で保護された繰り返し構造単位を含む樹脂の具体例を以下の P-1 ~ P-8 に示すが、本発明において前記のアセタール基で保護された繰り返し構造単位と他の繰り返し構造単位を併せ有する樹脂はこれらに限定されるものではない。また、式 P-1 ~ P-8 における k 、 l 、 m 、 n 、 p の割合の具体的な比率は、合成例の中で各化合物について示した。

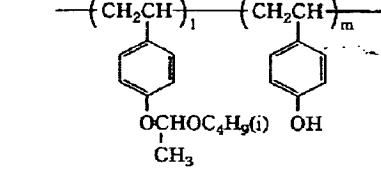
【0044】

【化7】

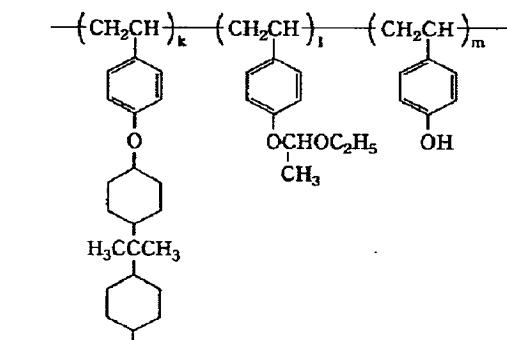
P-1



P-2

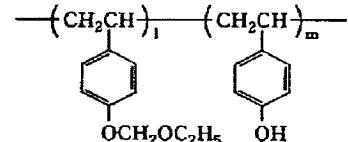
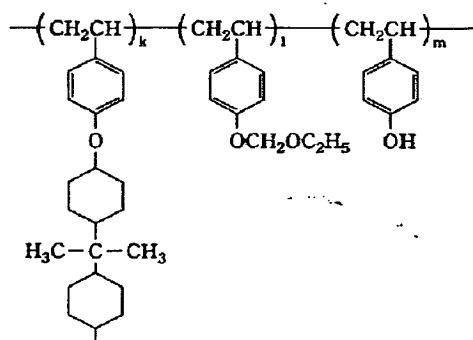
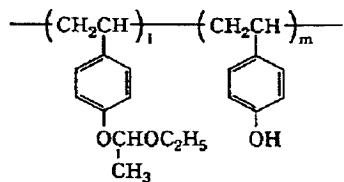


P-3



【0045】

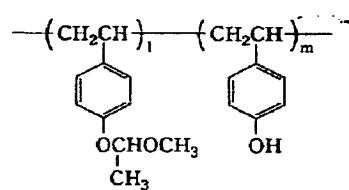
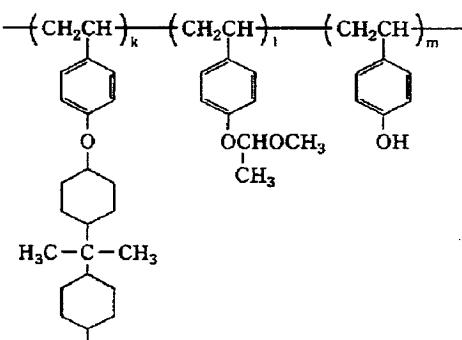
【化8】



【0046】

【化9】

P-7



【0047】また、本発明の樹脂は、上記の酸で分解し得る基を有する繰り返し構造単位、及びヒドロキシスチレン基を有する繰り返し構造単位の外にフェニル置換エチレン基あるいは2-フェニル-2,3-プロピレン基を繰り返し構造単位として含んでもよく、そのフェニル基は、炭素原子数1~6の直鎖、分岐及び環状のアルキル基及びアルコキシ基、 RCO_2 基(R は炭素原子数1~4の直鎖又は分岐アルキル基)によって置換されていてよい。

【0048】このような酸で分解し得る基を有する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共に重合して得ることができる。

【0049】本発明の樹脂において、アセタール基を含む繰り返し構造単位は5~90モル%，好ましくは5~70モル%，さらに好ましくは5~50モル%であり、共重合成分として含有される繰り返し構造単位の割合は10~95モル%，好ましくは20~70モル%，さらに好ましくは30~70モル%である。

【0050】本発明のレジスト組成物には、上記の酸の作用により分解してアルカリ現像液への溶解度を増大させるアセタール基で部分保護された樹脂のほかに、少な

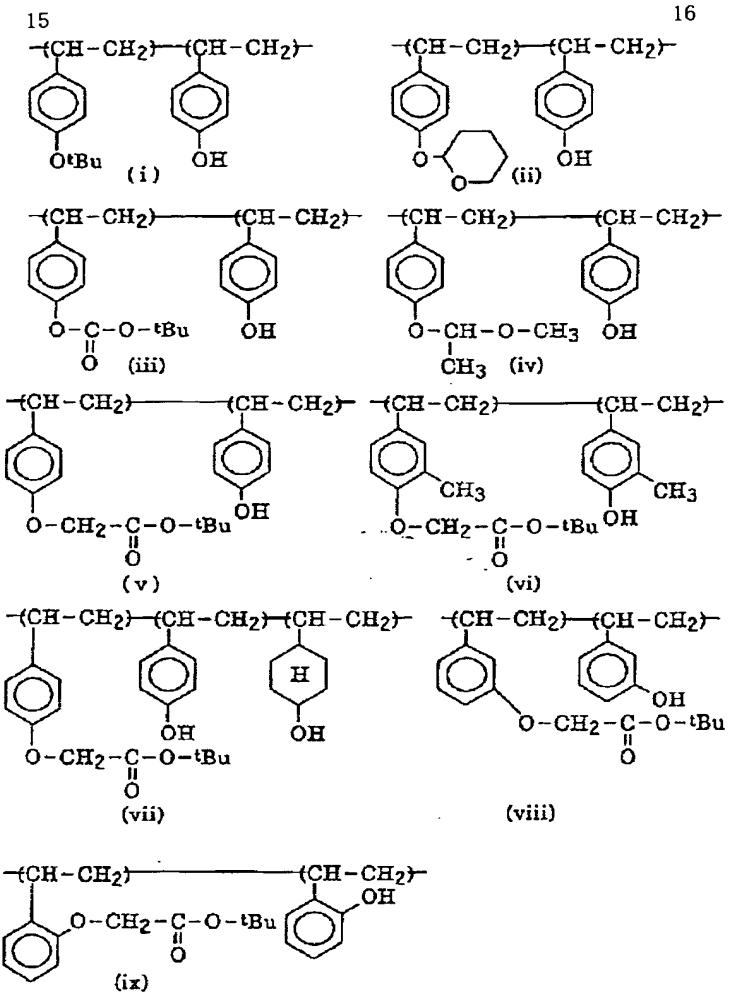
くとも1種類の酸分解性基で部分保護された樹脂を併用することができる。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-A_r-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 $-A^0$ 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す(R^0 、 $R^{01}~R^{06}$ 、及び A_r は後述のものと同義)。

【0051】酸分解性基としては好ましくは、アルコキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルメトキシ基、シリルエーテル基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基、テトラヒドロピラニルエステル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、アルコキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルメトキシ基、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0052】本発明に併用される酸により分解し得る基を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0053】

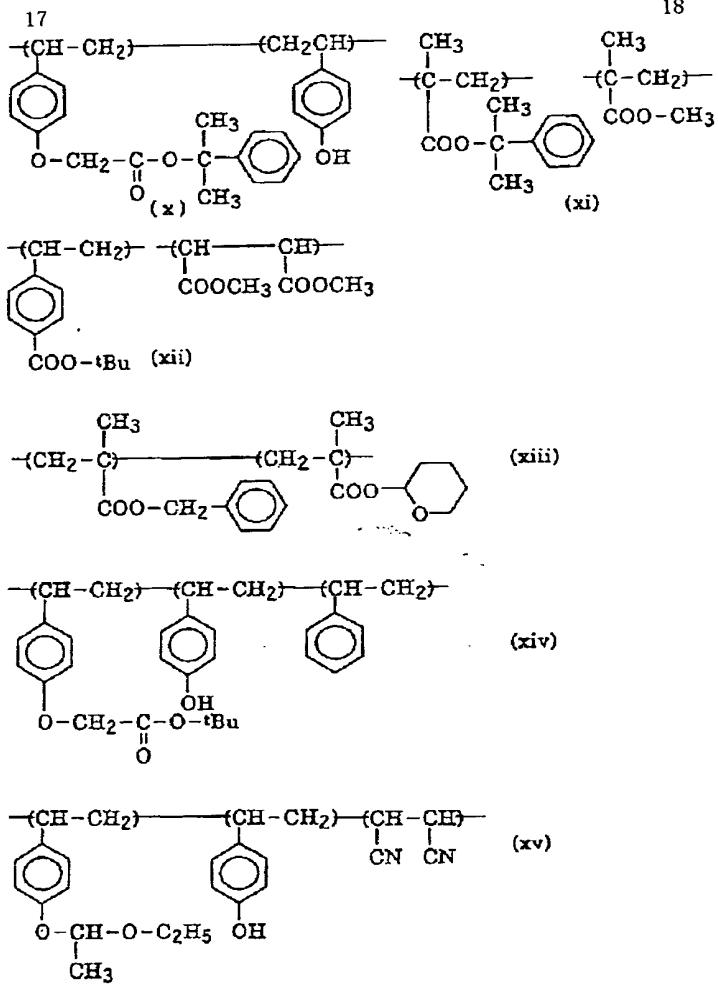
【化10】



【0054】

【化11】

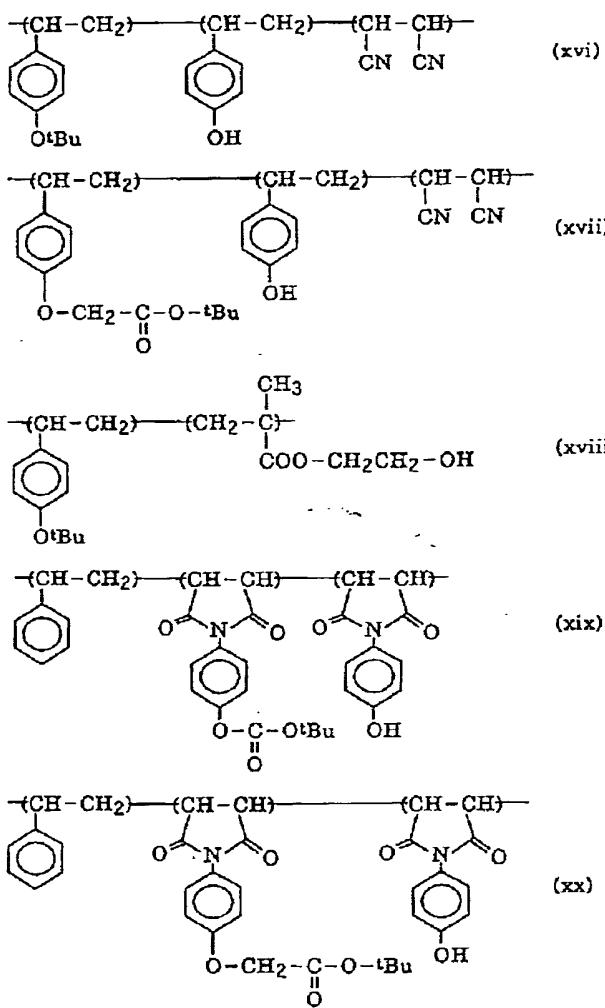
18



【0055】

【化12】

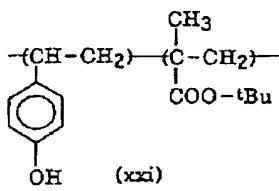
19



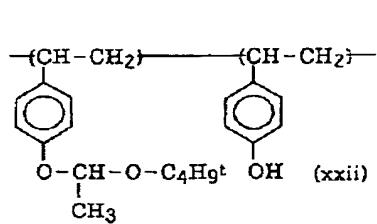
【0056】

【化13】

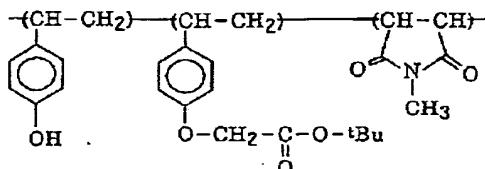
21



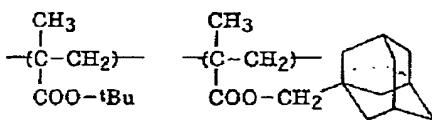
(xxi)



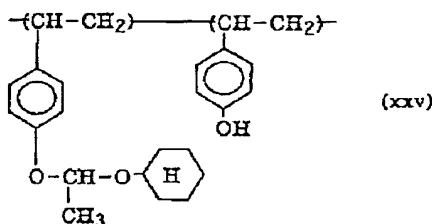
(xxii)



(xxiii)



(xxiv)



(xxv)

【0057】酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数 (B) と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数 (S) をもって、B / (B + S) で表される。含有率は好ましくは0.01～0.70、より好ましくは0.05～0.60、更に好ましくは0.05～0.50である。B / (B + S) > 0.70ではPEB後の膜収縮、基板への密着不良、膜減り現象やスカムの原因となり好ましくない。一方、B / (B + S) < 0.01では、パターン側壁に顕著に定在波が残ることがあるので好ましくない。

【0058】酸で分解し得る基を有する樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、2,000～200,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像により膜減りが大きく、200,000を越えるとアルカリ可溶性樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。より好ましくは、5,000～100,000の範囲であり、更に好ましくは8,000～50,000の範囲である。また、分散度 (Mw/Mn) は、好ましくは1.0～4.0、より好ましくは1.0～2.0、特に好ましくは1.0～1.6であり、分散度が小さいほど、耐熱性、画像形成性（パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等）が良好となる。ここで、重量平均分子量は、ゲルベースーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算

値をもって定義される。

【0059】また、本発明における酸で分解し得る基を有する樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。本発明におけるこれら樹脂の使用量は、レジスト組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として40～99重量%、好ましくは60～97重量%である。更に、アルカリ溶解性を調節するために、酸で分解し得る基を有さない後述のアルカリ可溶性樹脂を混合しても良い。

【0060】I-2. 本発明で使用されるアルカリ可溶性樹脂

本発明において、水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂（以下、アルカリ可溶性樹脂ともいう）を用いることが好ましい。アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド (TMAH) で測定（23°C）して20 Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200 Å/秒以上のものである（Åはオングストローム）。

【0061】本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラツク樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/

p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物(例えば、5~30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-(t-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくはO-アシル化物(例えば、5~30モル%のO-アセチル化物、O-(t-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0062】特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びo-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化、もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0063】所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール等のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0064】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒド

ロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0065】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000~30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは2,000~20,000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000~20,000、より好ましくは10,000~100,000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、25,000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパークエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、レジスト組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として、0~50重量%、好ましくは0~30重量%である。

【0066】II. 光酸発生剤

本発明には、複数の光酸発生剤が用いられる。主となる第1の光酸発生剤は公知の任意の光酸発生剤を用いることができるが、とくに活性光の照射を受けてスルホン酸を発生する光酸発生剤が好ましい。これと併用する第2の光酸発生剤も公知の光酸発生剤を用いることができるが、第1の光酸発生剤よりも酸生成の分解効率が高いものを用いる必要がある。また、その添加量は、第1の光酸発生剤の量の1~20モル%が好ましい。第1、第2の光酸発生剤という区別は、2種の光酸発生剤の特性の相対的な関係から分けたものであって組み合わせの関係でいずれの光酸発生剤も第1あるいは第2の光酸発生剤の機能を担い得るので、まず始めに本発明に用いられる光酸発生剤を説明し、つぎにその中の第1の光酸発生剤として好ましいものについて述べ、次いで第2の光酸発生剤について説明する。

【0067】【本発明に使用できる光酸発生剤の全般的説明】第1あるいは第2の光酸発生剤として用いられる

25

化合物は、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物およびそれらの混合物から適宜に選択できる。

n S 50

oc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Tech
 no. 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のo-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijns et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルホン酸等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0069】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

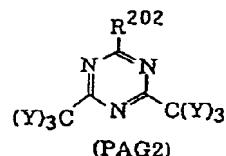
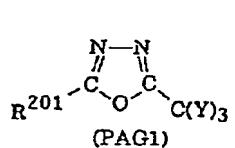
【0070】さらにV.N.R.Pillai, *Synthesis*, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, *Tetrahedron Lett.*, (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0071】上記併用可能な活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキサゾール誘導体または一般式 (PAG 2) で表されるS-トリアジン誘導体。

[0072]

【化14】

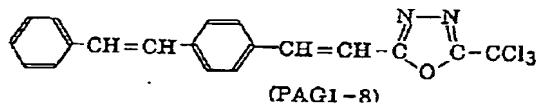
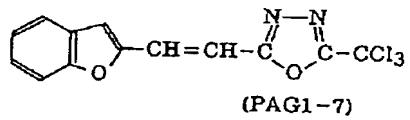
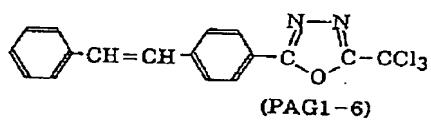
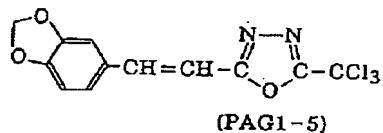
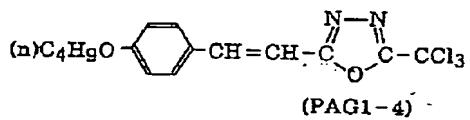
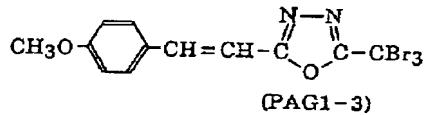
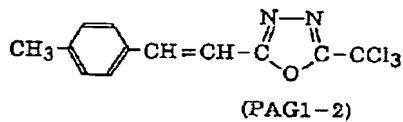
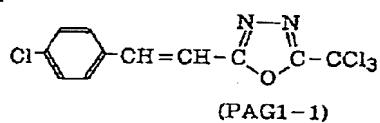


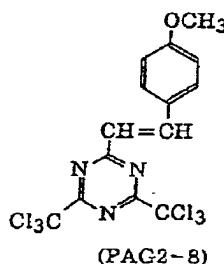
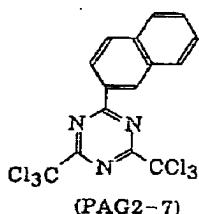
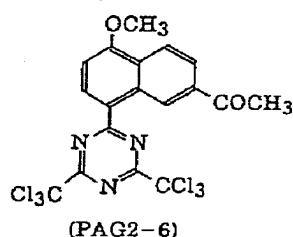
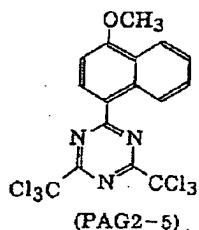
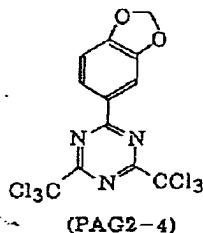
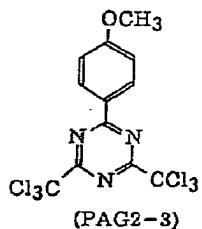
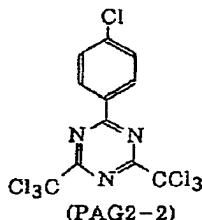
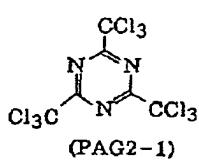
【0075】
【化16】

【0073】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0074】

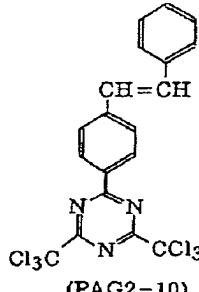
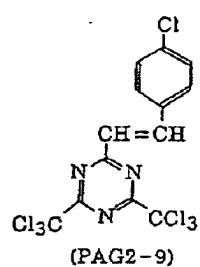
【化15】





【0076】

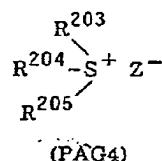
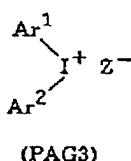
【化17】



【0077】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0078】

【化18】



40 【0079】式中、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここで、好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0080】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数 6～14 のアリール基、炭素数 1～8 のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数 1～8

50 い置換基としては、アリール基に対しては炭素数 1～8

のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシキカルボニル基である。

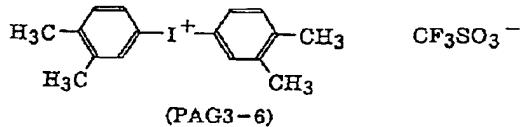
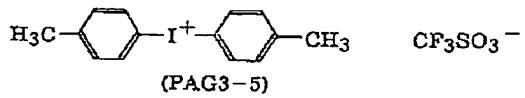
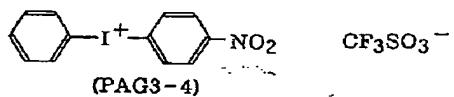
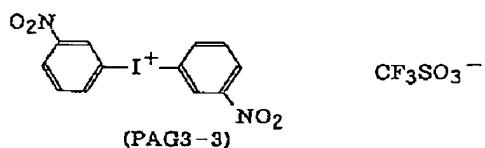
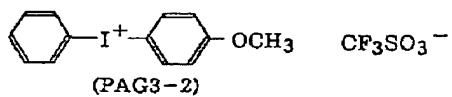
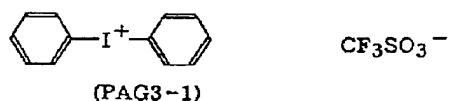
【0081】 Z^- は対アニオンを示し、 $CF_3SO_3^-$ 等のペーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンを示す。

【0082】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび A_r^1 、 A_r^2 はそれぞれの単結合または置換基を10介して結合してもよい。

【0083】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

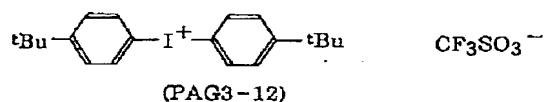
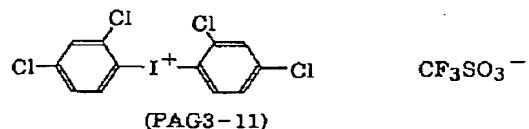
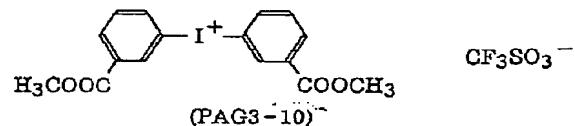
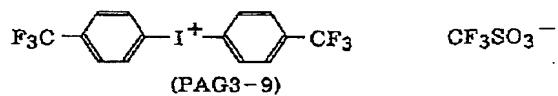
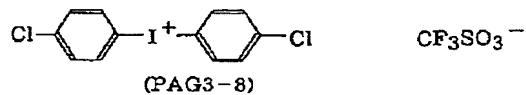
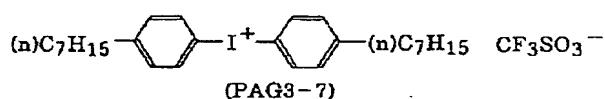
【0084】

【化19】

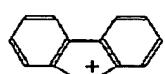


【0085】

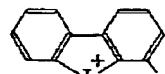
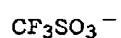
【化20】



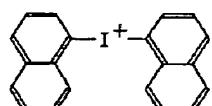
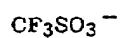
【0086】
【化21】



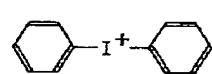
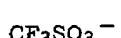
(PAG3-13)



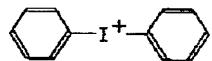
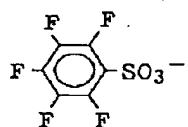
(PAG3-14)



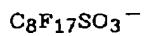
(PAG3-15)



(PAG3-16)

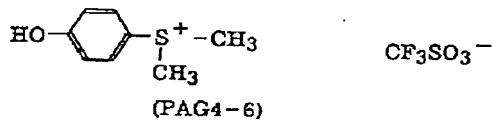
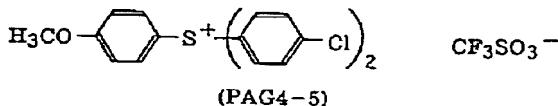
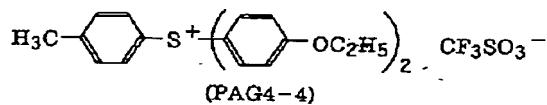
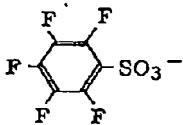
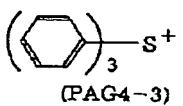
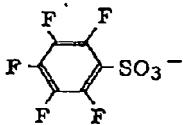
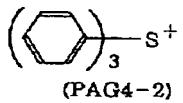
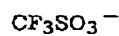
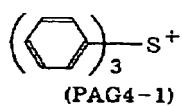


(PAG3-17)



【0087】

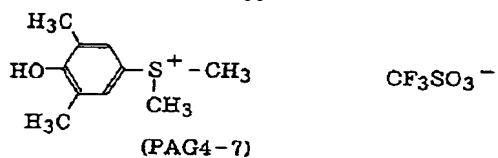
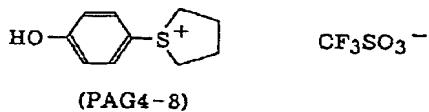
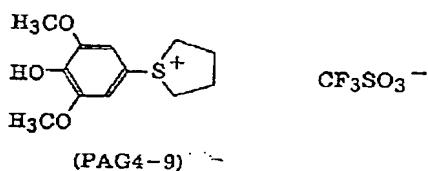
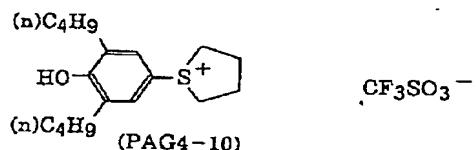
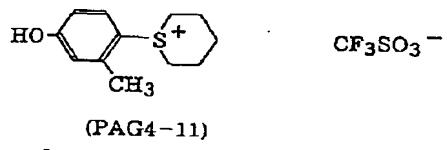
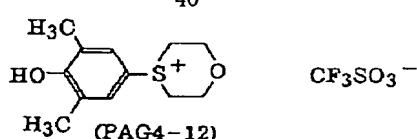
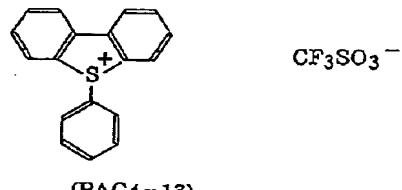
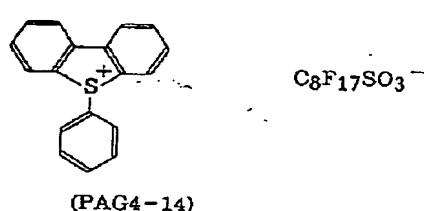
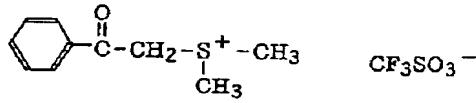
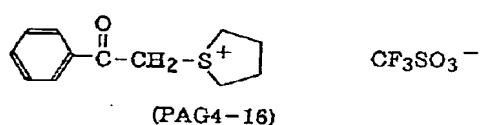
【化22】



【0088】

【化23】

39

 CF_3SO_3^-  CF_3SO_3^-  CF_3SO_3^-  CF_3SO_3^-  CF_3SO_3^-  CF_3SO_3^-  CF_3SO_3^-  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$  CF_3SO_3^-  CF_3SO_3^-

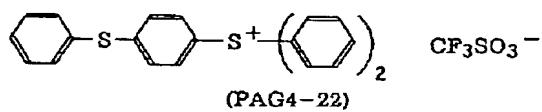
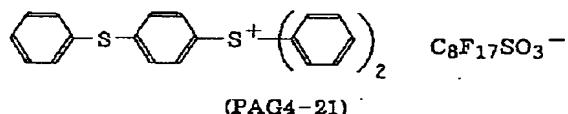
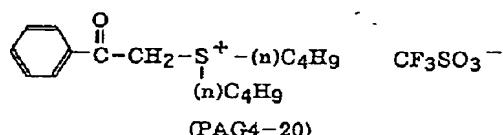
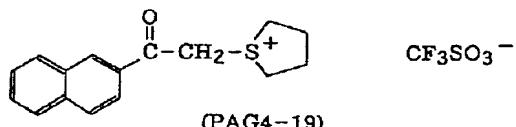
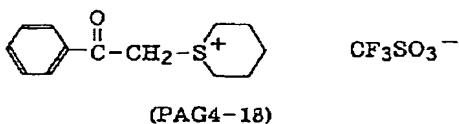
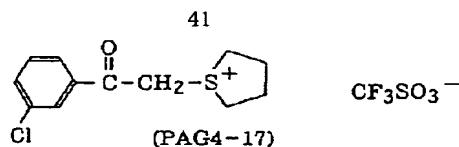
【0089】

【化24】

30

【0090】

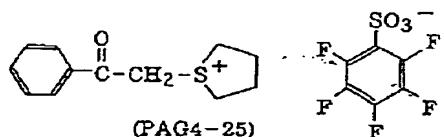
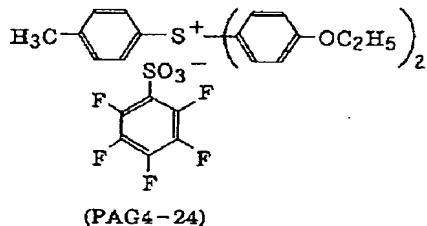
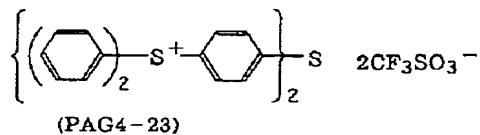
【化25】



【0091】

30

【化26】



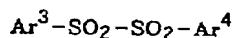
【0092】一般式 (PAG3)、(PAG4) で示さ 50

れる上記オニウム塩は公知であり、たとえば J. W. Knapcz yk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Amer. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

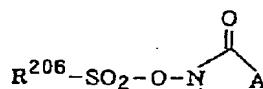
【0093】(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0094】

【化27】



(PAG5)



(PAG6)

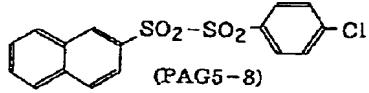
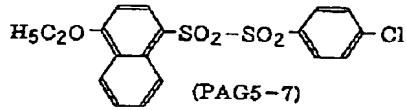
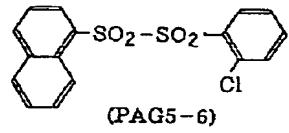
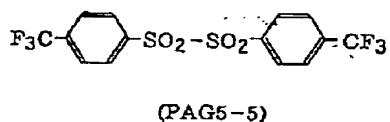
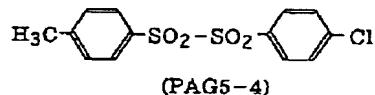
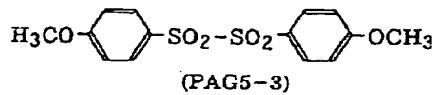
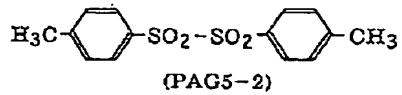
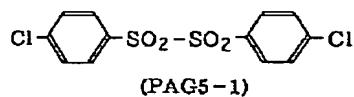
20 【0095】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0096】

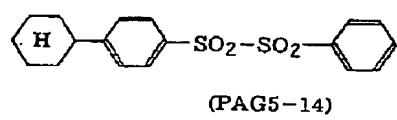
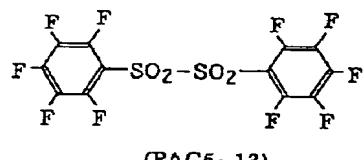
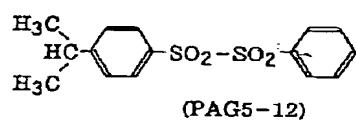
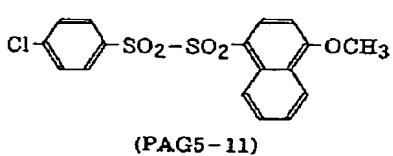
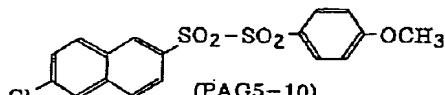
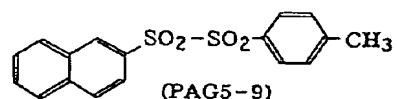
【化28】

30

43



44

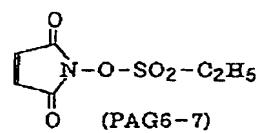


【0098】

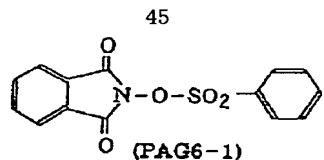
【化30】

【0097】

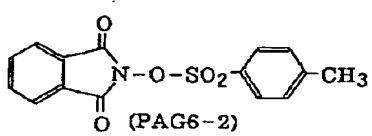
【化29】



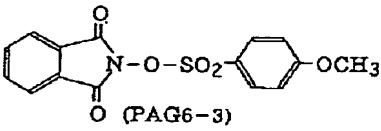
(PAG6-7)



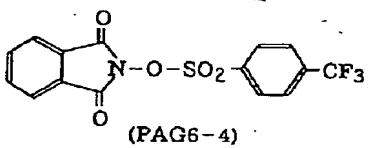
45



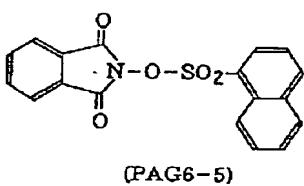
(PAG6-2)



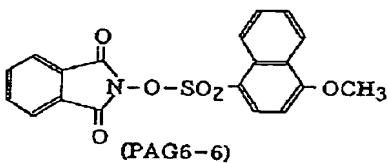
(PAG6-3)



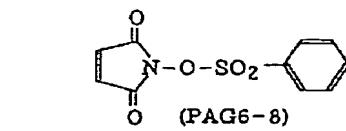
(PAG6-4)



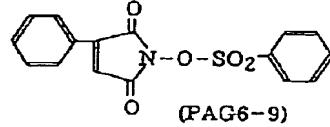
(PAG6-5)



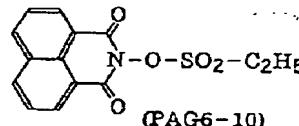
(PAG6-6)



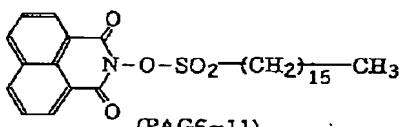
(PAG6-8)



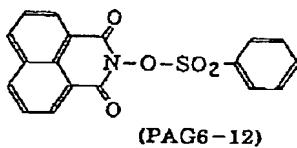
(PAG6-9)



(PAG6-10)



(PAG6-11)



(PAG6-12)

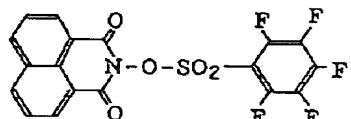
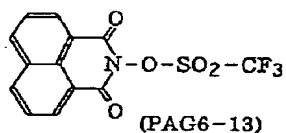
【0100】

【化32】

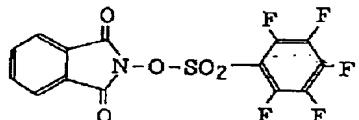
【0099】

【化31】

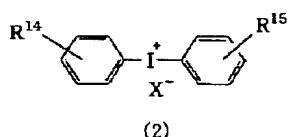
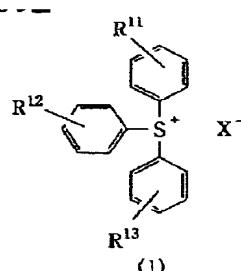
47



(PAG6-14)



(PAG6-15)



【0103】式中、R¹¹～R¹⁵は各々水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又はS-R¹⁶基を示す。R¹⁶は、アルキル基又はアリール基を示す。X⁻は、単素数1個の置換基を2個以上有するか又は全置換基の単素数が4個以上となる置換基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【0104】式中、R¹¹～R¹⁶のアルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、s e c-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、s e c-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有して

30 もよい炭素数6～14個のものが挙げられる。
【0105】置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0106】本発明で使用される一般式（1）又は（2）で表わされるスルホニウム及びヨードニウム化合物は、その対アニオン、X⁻として、アルキル基又はアルコキシ基を置換したベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンが好ましい。アルキル又はアルコキシ置換基については、炭素数1個の置換基を3個以上、もしくは全置換基の炭素数の和が4個以上である。

【0107】また、X⁻で表される芳香族スルホン酸には、上記特定の置換基以外に、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、炭素数6～10個のアリール基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基等を置換基として含有してもよい。対アニオン、X⁻として、好ましくは分岐状又は環状の炭素数8個以上、より好ましくは10個以上の

アルキル基又はアルコキシ基を少なくとも1個以上有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4～7個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも2個以上有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数1～3個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを有する。これにより露光後発生する酸（上記基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸）の拡散性が小さくなり、且つヨードニウム化合物の溶剤溶解性が向上する。特に、拡散性を低減させるという観点からは上記基として直鎖状のアルキル基又はアルコキシ基より、分岐状又は環状のアルキル基又はアルコキシ基の方が好ましい。上記基が1個の場合は、直鎖状と分岐状又は環状との拡散性の差異はより顕著になる。

【0108】炭素数8個以上、好ましくは炭素数8～20個のアルキル基としては、分岐状又は環状のオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。炭素数8個以上、好ましくは炭素数8～20個のアルコキシ基としては、分岐状又は環状のオクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基等が挙げられる。炭素数4～7個のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブチル基、ペンチル基、ヘキシル

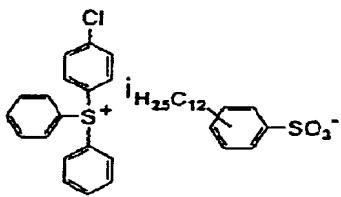
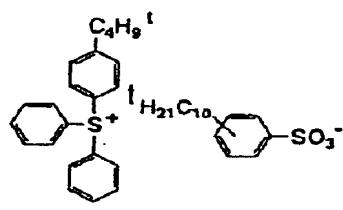
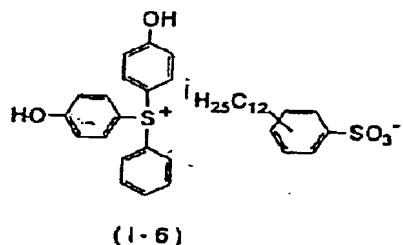
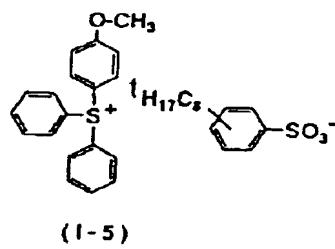
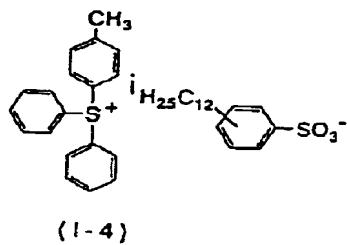
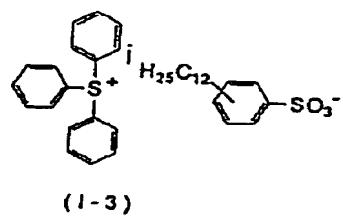
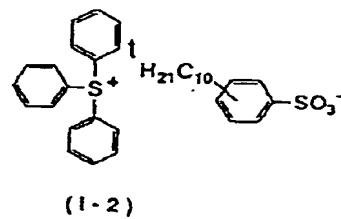
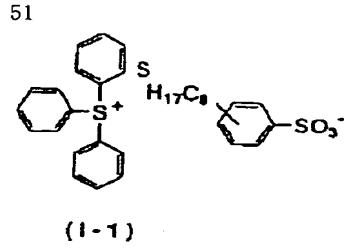
基、ヘプチル基等が挙げられる。炭素数4～7個のアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基等が挙げられる。炭素数1～3個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。炭素数1～3個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基が挙げられる。

【0109】また、前記と同様、 X^- で表される芳香族スルホン酸には、上記特定の置換基以外に、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数6～10個のアリール基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基等を置換基として含有してもよい。第1の光酸発生剤の含量は、それが一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物であるか、別の光酸発生剤であるかに関わりなく、全ポジ型レジスト組成物の固形分に対し、0.1～20重量%が適当であり、好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～7重量%である。

【0110】以下に、これらの(1)、(2)で表される化合物の具体例を、(I-1)～(I-69)、(II-1)～(II-53)を示すが、これに限定されるものではない。

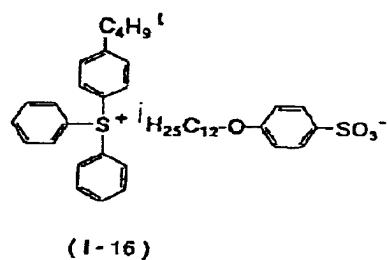
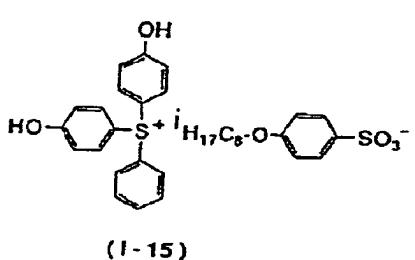
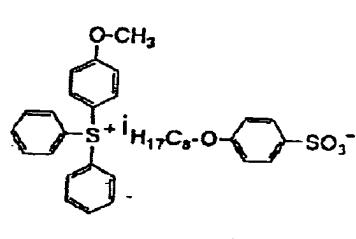
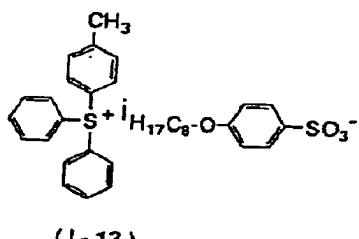
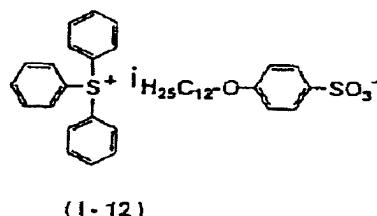
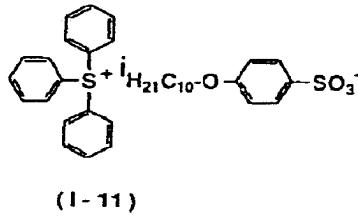
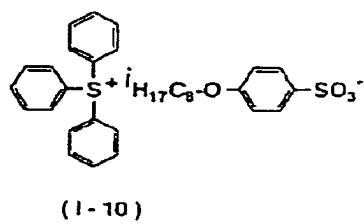
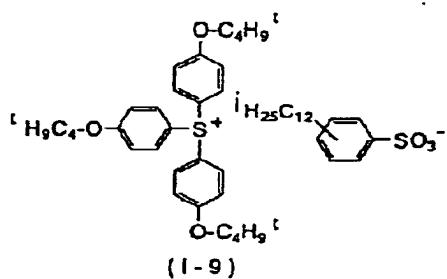
【0111】

【化34】



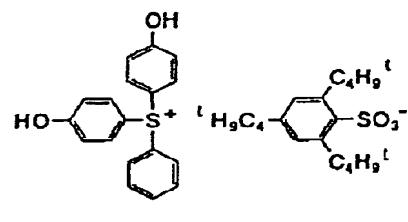
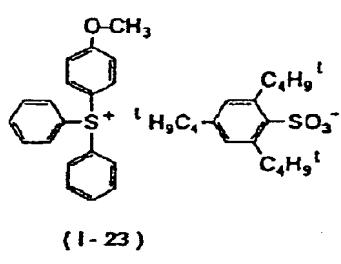
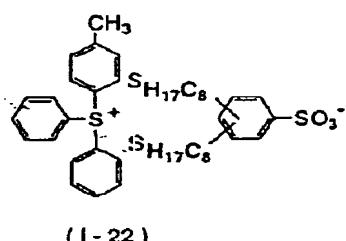
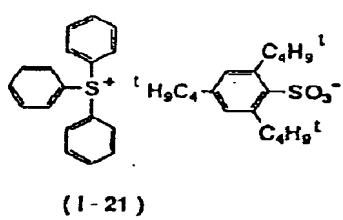
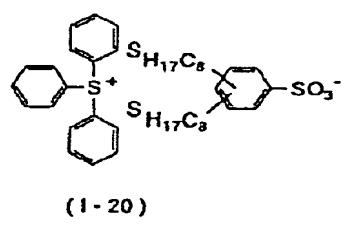
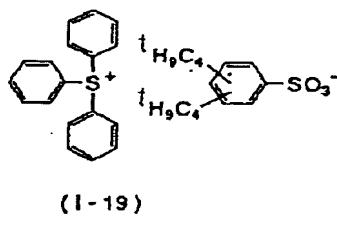
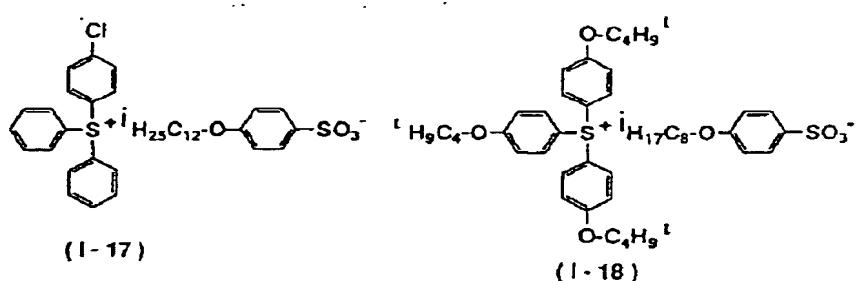
【0112】

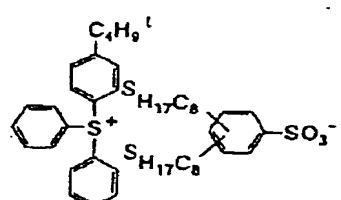
【化35】



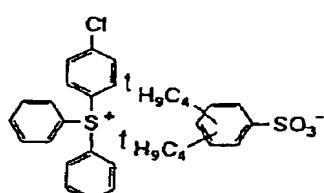
【0113】

【化36】

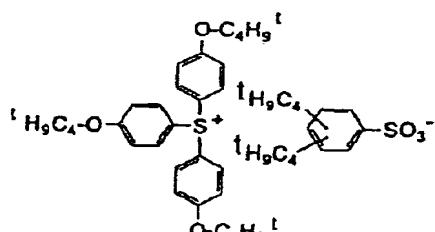




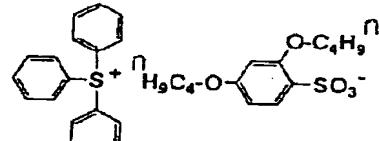
(I-25)



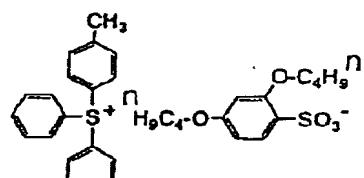
(I-26)



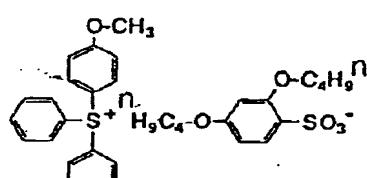
(I-27)



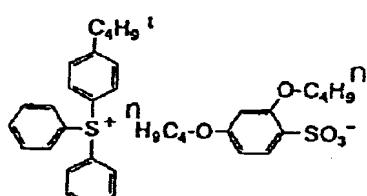
(I-28)



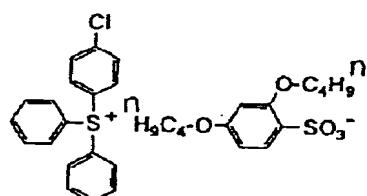
(I-29)



(I-30)

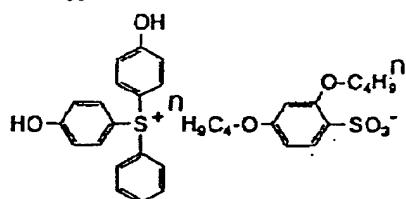


(I-31)

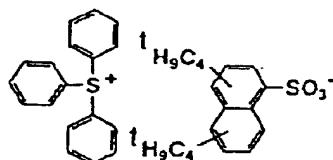


(I-32)

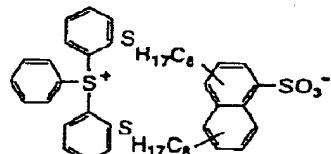
59



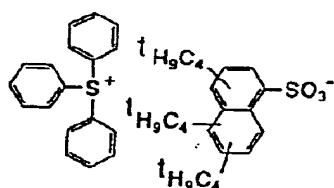
(I-33)



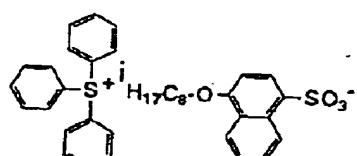
(I-34)



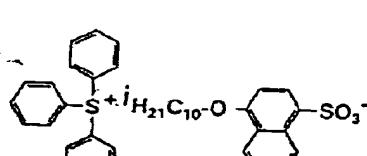
(I-35)



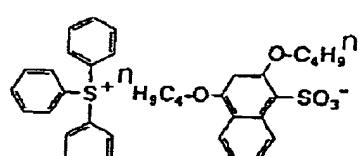
(I-36)



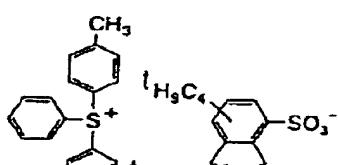
(I-37)



(I-38)



(I-39)

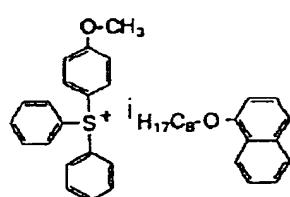


(I-40)

【0116】

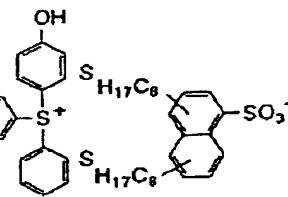
【化39】

61

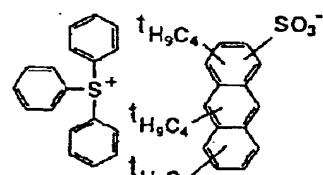


(I-41)

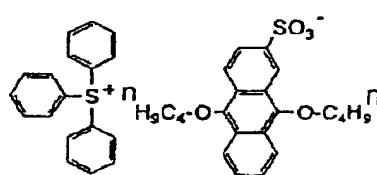
62



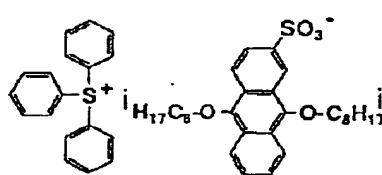
(I-42)



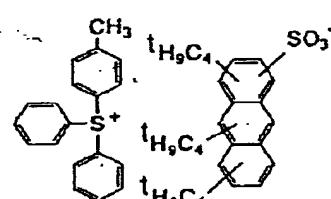
(I-43)



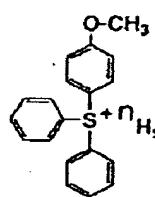
(I-44)



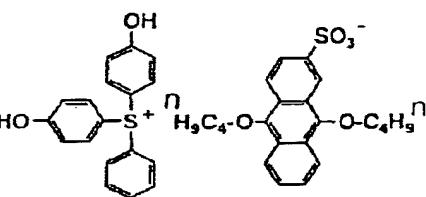
(I-45)



(I-46)

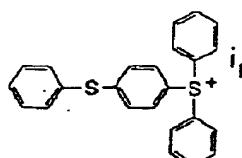


(I-47)



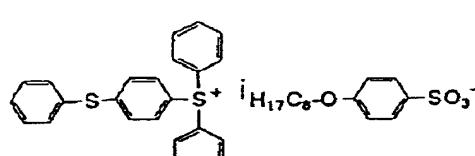
(I-48)

【0117】



(I-49)

【化40】

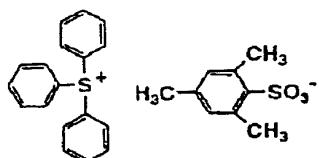


(I-50)

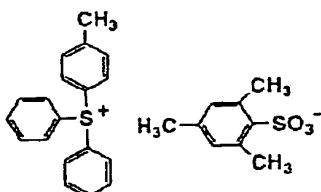
【0118】

【化41】

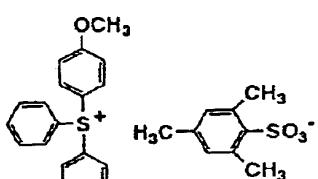
63



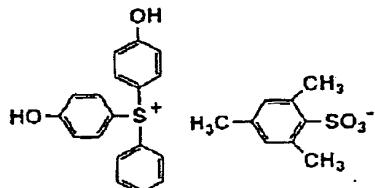
(I-51)



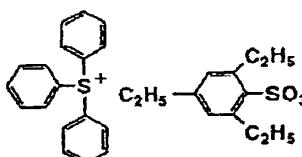
(I-52)



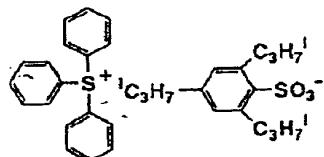
(I-53)



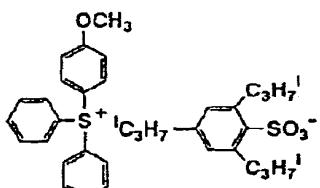
(I-54)



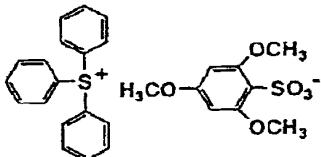
(I-55)



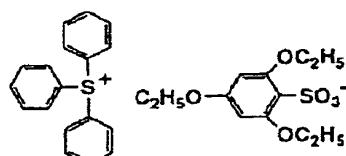
(I-56)



(I-57)

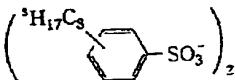
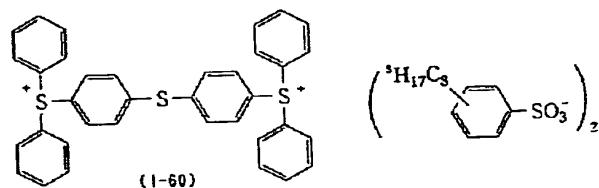


(I-58)

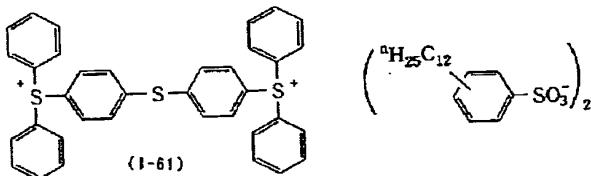


(I-59)

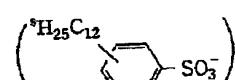
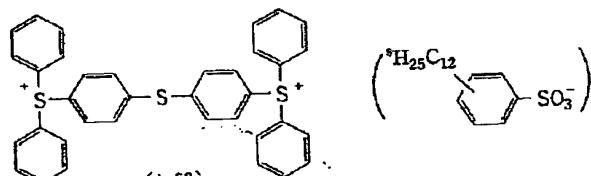
65



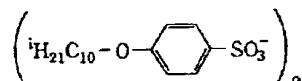
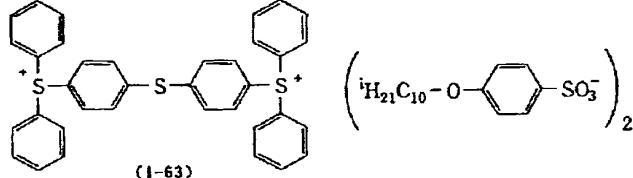
(I-60)



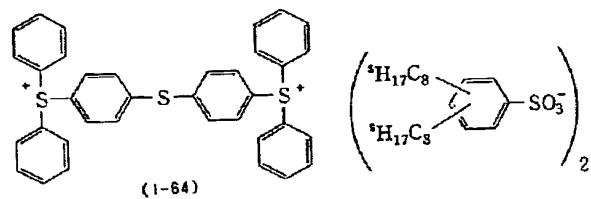
(I-61)



(I-62)



(I-63)

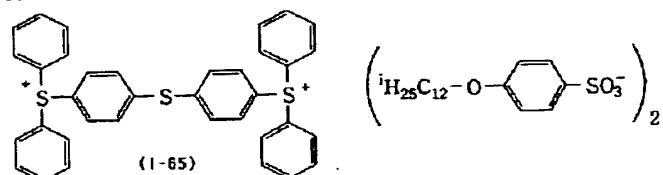


(I-64)

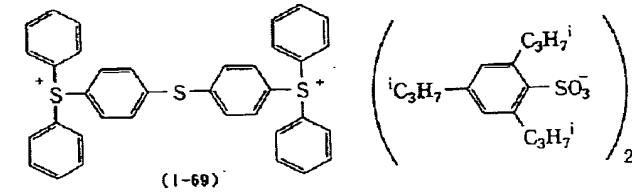
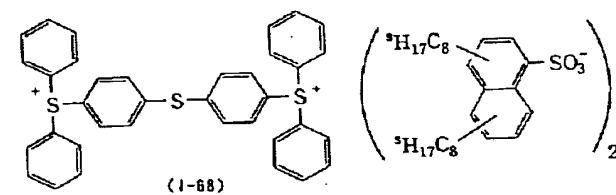
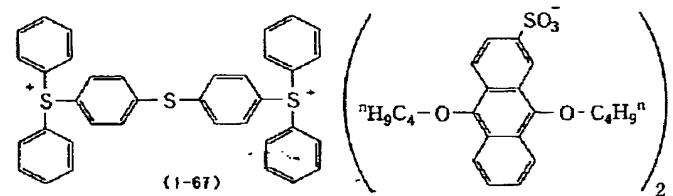
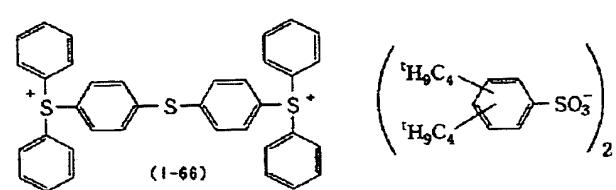
【0120】

【化43】

67



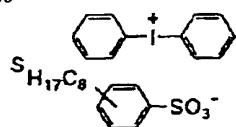
68



【0121】

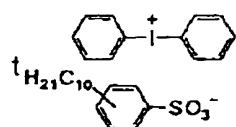
【化44】

69

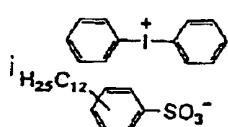


(II-1)

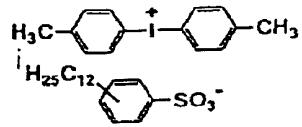
70



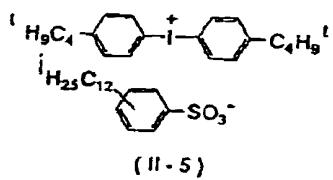
(II-2)



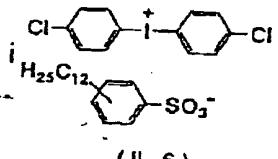
(II-3)



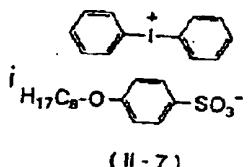
(II-4)



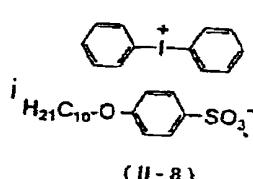
(II-5)



(II-6)



(II-7)

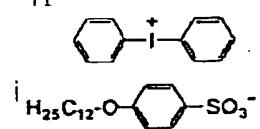


(II-8)

【0122】

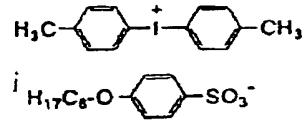
【化45】

71

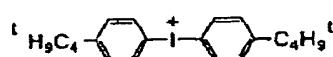


(II-9)

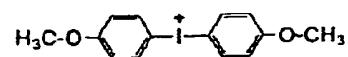
72



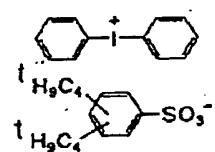
(II-10)



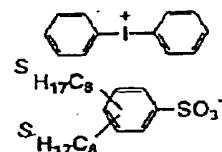
(II-11)



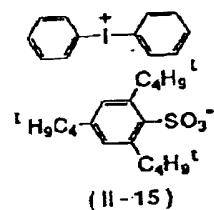
(II-12)



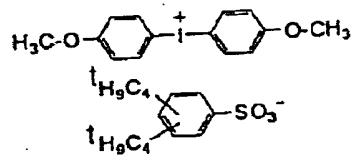
(II-13)



(II-14)



(II-15)

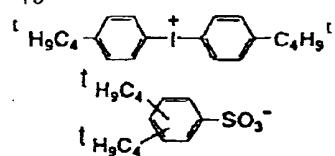


(II-16)

【0123】

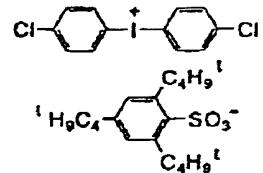
【化46】

73

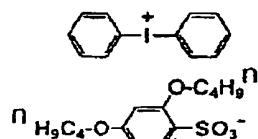


(II-17)

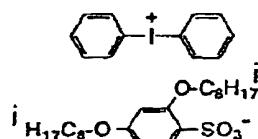
74



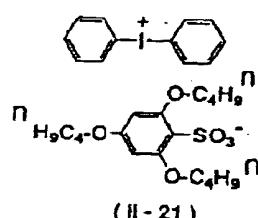
(II-18)



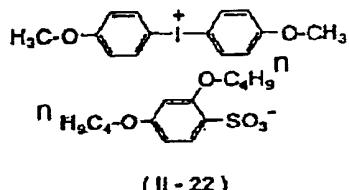
(II-19)



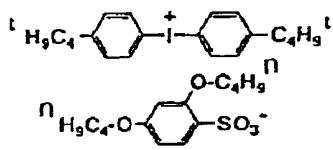
(II-20)



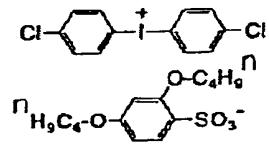
(II-21)



(II-22)



(II-23)

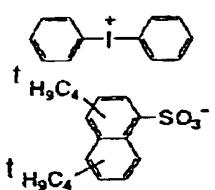


(II-24)

【0124】

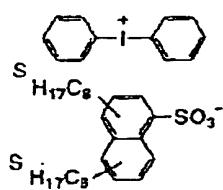
【化47】

75

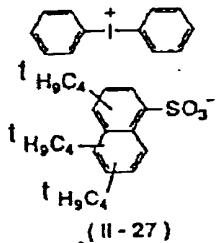


(II-25)

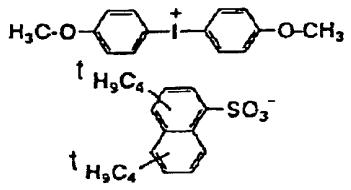
76



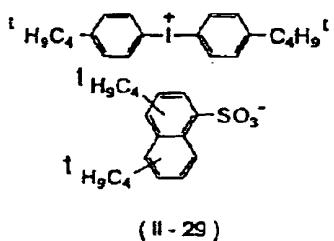
(II-26)



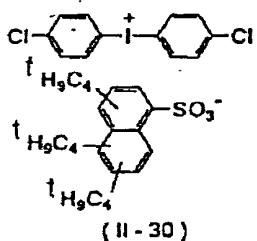
(II-27)



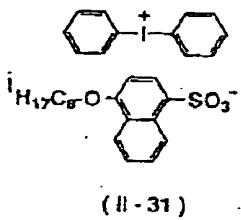
(II-28)



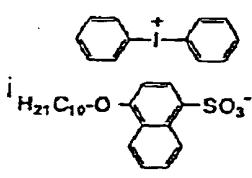
(II-29)



(II-30)

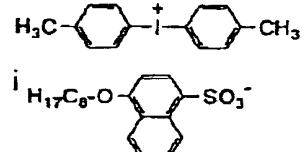
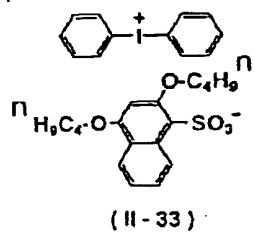


(II-31)

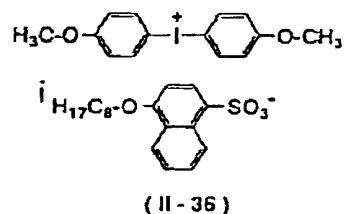
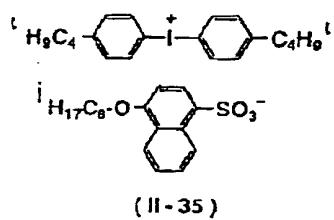


(II-32)

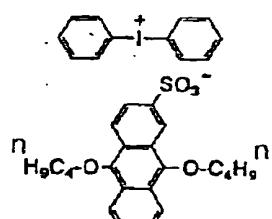
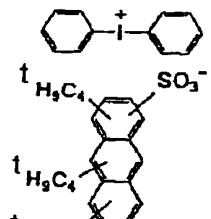
77



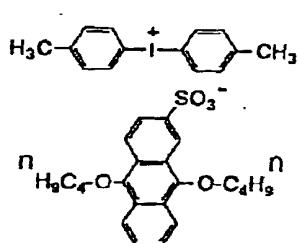
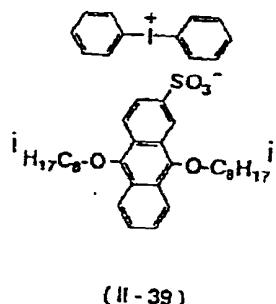
(II-34)



(II-36)



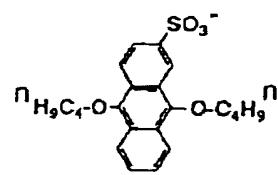
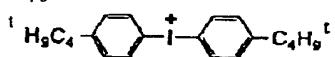
(II-38)



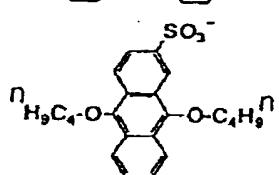
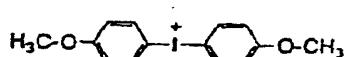
【化49】

【0126】

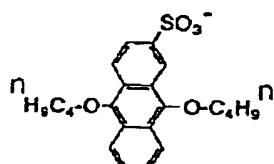
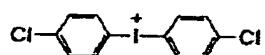
79



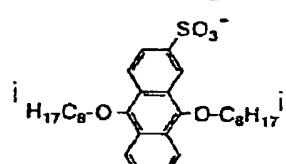
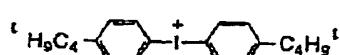
(II-41)



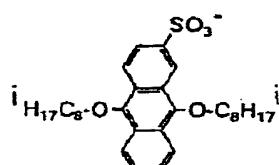
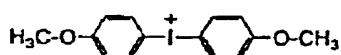
(II-42)



(II-43)



(II-44)

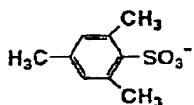
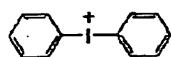


(II-45)

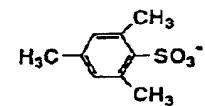
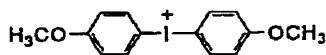
【0127】

【化50】

81

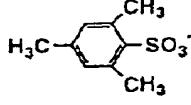
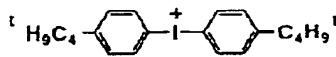


(II-46)

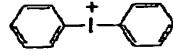


(II-48)

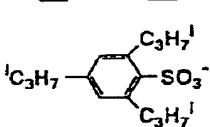
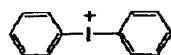
82



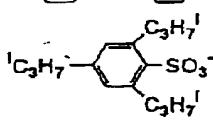
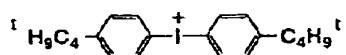
(II-47)



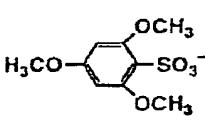
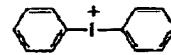
(II-49)



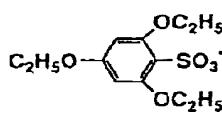
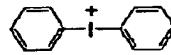
(II-50)



(II-51)



(II-52)



(II-53)

【0128】尚、具体例中、nは直鎖、sは第2級、tは第3級、iは分岐であることを示す。一般式(1)、(2)で表される化合物は、例えば対応するC1-塩(一般式(1)、(2)でX-をC1-で置換した化合物)と、X-Y+で表わされる化合物(X-は一般式(1)～(2)の場合と同義、Y+はH+、Na+、K+、NH4+、N(CH3)4+等のカチオンを示す。)とを水溶液中で塩交換することにより合成できる。

【0129】次いで、第2の光酸発生剤について説明する。第2の光発生剤は、前記した光酸発生剤の全般説明の中のいずれでも、第1の光酸発生剤よりも酸を生成する分解効率が高いものであれば使用できるが、好ましいのは、酸生成の分解効率が高い点からヨードニウム塩であり、中でもジフェニルヨードニウム塩が好ましい。

【0130】ヨードニウム塩型の光酸発生剤は、前記の全般説明の中で「PAG 3」という群で詳細に説明した。この「PAG 3」の一般式に示されるヨードニウム塩は、いずれも第2の光酸発生剤として好ましいが、特

に適している化合物には、第1の光酸発生剤の項で述べた一般式(2)のヨードニウム塩も挙げることができる。さらに好ましいヨードニウム塩は、炭素数4～10のアルキル基又はアルコキシ基を置換基として有するジアリールヨードニウム塩とくにジフェニルヨードニウム塩である。その具体的化合物の例は、前記のII-1～II-53に挙げた例示化合物である。

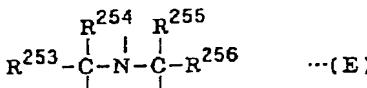
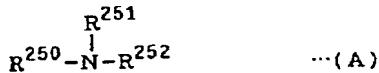
40 【0131】第2の光酸発生剤の酸生成の分解効率は、第1の光酸発生剤の分解効率よりも高い必要があるが、好ましくは1.1倍以上、より好ましくは1.3倍以上高いことがよい。分解効率の測定方法は、実施例の中に示す。

【0132】III. 有機塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

【0133】

【化51】



【0134】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。

【0135】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0136】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のブリジン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0137】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, 1-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダ

ゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0138】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。光酸発生剤の全量と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、

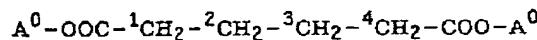
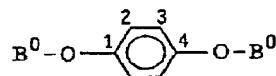
$$(光酸発生剤) / (有機塩基性化合物) \text{ (モル比)} = 2. 5 \sim 30. 0$$

である。該モル比が2. 5未満では低感度となり、解像力が低下し、また、30. 0を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの細りが大きくなり、解像力も低下する。また、有機塩基性化合物の添加量は、第2の光酸発生剤すなわち分解率の高い方の光酸発生剤から生じる酸を中和しうる量であるのが望ましい。光分解反応が必ずしも化学量論的ではないので、有機塩基性化合物の種類によってその添加量は、化学量論的な値から外れるのでその適量には幅があり、通常有機塩基性化合物がn価の化合物であれば、塩基の添加量は第2の光酸発生剤のモル数のn分の1を中心にして上下30%、好ましくは上下20%の範囲で添加するのがよい。有機塩基性化合物の添加によってレジストが形成するパターンに定在波の影響が抑制されて、深さ方向のパターンのプロファイルが改善される。この効果は、とりわけコントラクトホール形成用のレジスト組成物においてとくに大きな利点である。また、反射防止膜を施さない、したがって基板からの反射がある場合に、有機塩基性化合物を光酸発生剤と組み合わせて使用する効果が著しい。

【0139】IV. 本発明のフォトレジスト組成物に使用されるその他の成分

本発明の感光性組成物には必要に応じて、更に低分子酸分解性溶解阻止化合物、フェノール性化合物、染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

【0140】IV-1. 低分子酸分解性溶解阻止化合物
本発明において、レジスト組成物中に低分子酸分解性溶解阻止化合物を用いることが好ましい。本発明に用いられる酸分解性溶解阻止化合物としては、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。本発明において、好ましくは酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。本発明において、好ましくは酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。本発明において、好ましくは酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。



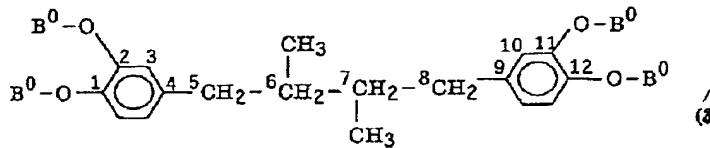
る化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(イ)、(ロ)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(ハ)では結合原子12個である。

【0141】

【化52】

イ
(イ)

ロ
(ロ)



酸分解性基: -COO-A^0、-O-B^0

【0142】また、本発明の酸分解性溶解阻止化合物は、一つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、一つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは500~3,000、更に好ましくは1,000~2,500である。

【0143】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち-COO-A^0、-O-B^0基を含む基としては、-R^0-COO-A^0、又は-Ar-O-B^0で示される基が挙げられる。ここでArは、-C(R^01)(R^02)(R^03)、-Si(R^01)(R^02)(R^03)もしくは-C(R^04)(R^05)-O-R^06基を示す。B^0は、A^0又は-CO-O-A^0基を示す。R^01、R^02、R^03、R^04及びR^05は、それぞれ同一でも相異しても良く、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、R^06はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、R^01~R^03の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、R^01~R^03、及びR^04~R^06の内の2つの

基が結合して環を形成してもよい。R^0は置換基を有していても良い2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、-Ar-は単環もしくは多環の置換基を有していても良い2価以上の芳香族基を示す。

【0144】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハログン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・n-ブトキシ基・イソブトキシ基・sec-ブトキシ基・t-ブトキシ基等のアルコキシ基、

メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0145】酸により分解しうる基として、好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0146】酸分解性溶解阻止化合物としては、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-2000252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上に示した基、-R⁰-COO-A⁰もしくはB⁰基で結合し、保護した化合物が含まれる。

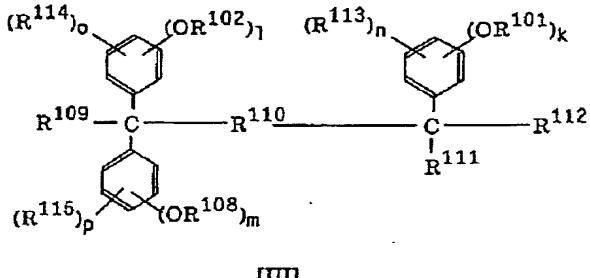
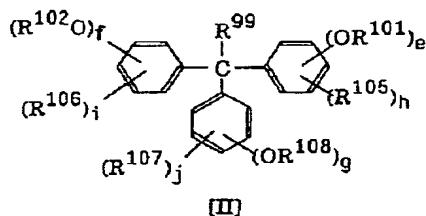
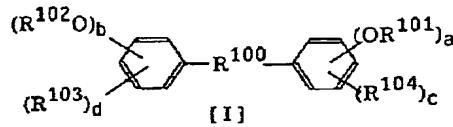
【0147】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-2002

51号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-112356号、特開平4-12357号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

10 【0148】より具体的には、一般式【I】～【XV】で表される化合物が挙げられる。

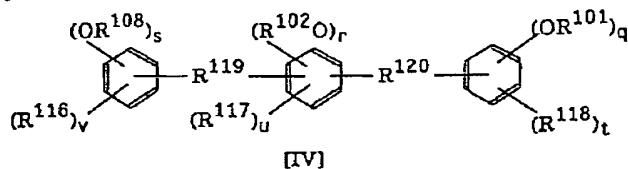
【0149】

【化53】

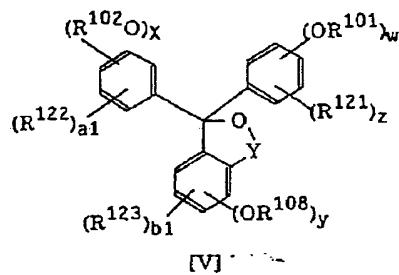


40 【0150】
【化54】

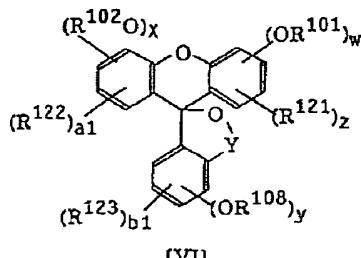
89



90



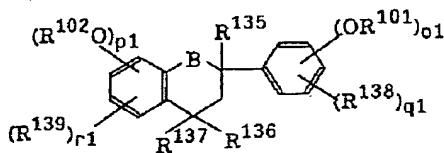
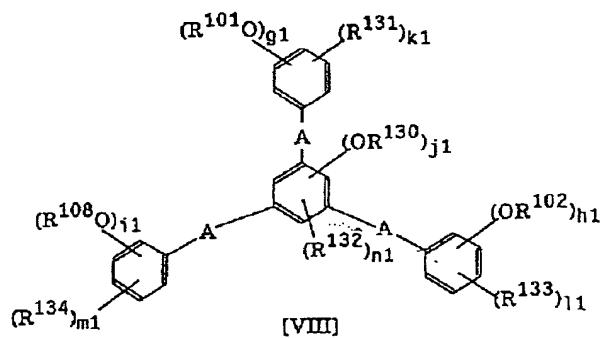
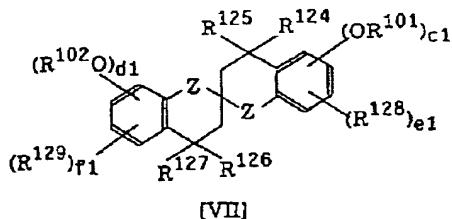
[V]

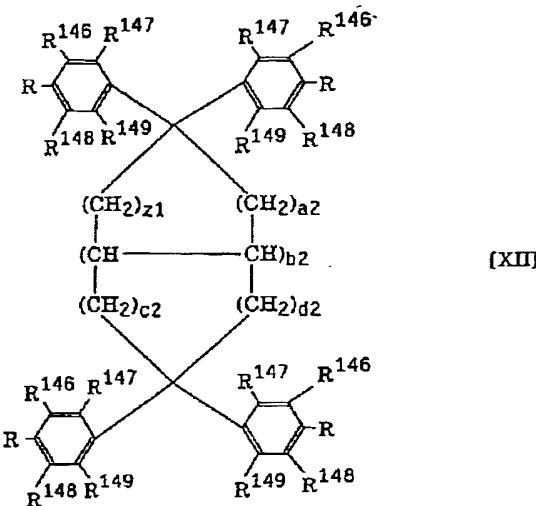
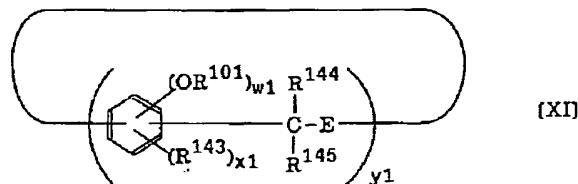
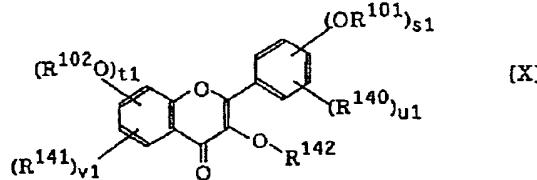


[VI]

【0151】

【化55】



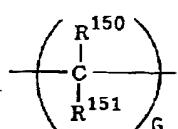


【0153】 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{108} 、 R^{130} ：同一でも異なっていても良く、水素原子、 $-R^0-COO-C$ (R^{01}) (R^{02}) (R^{03}) 又は $-CO-O-C$ (R^{01}) (R^{02}) (R^{03})、但し、 R^0 、 R^{01} 、 R^{02} 及び R^{03} の定義は前記と同じである。

R^{100} ： $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、もしくは

【0154】

【化57】



【0155】ここで、 $G=2\sim 6$ 但し、 $G=2$ の時は R^{150} 、 R^{151} のうち少なくとも一方はアルキル基、 R^{150} 、 R^{151} ：同一でも異なっていても良く、水素原

子、アルキル基、アルコキシ基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、ハロゲン原子、 $-R^{152}-COOR^{153}$ もしくは $-R^{154}-OH$ 、 R^{152} 、 R^{154} ：アルキレン基、 R^{153} ：水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、 R^{99} 、 $R^{103}\sim R^{107}$ 、 R^{109} 、 $R^{111}\sim R^{118}$ 、 $R^{121}\sim R^{123}$ 、 $R^{128}\sim R^{129}$ 、 $R^{131}\sim R^{134}$ 、 $R^{138}\sim R^{141}$ 及び R^{143} ：同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキ基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、もしくは $-N(R^{155})(R^{156})$ (R^{155} 、 R^{156} ：H、アルキル基、もしくはアリール基)

R^{110} ：単結合、アルキレン基、もしくは

【0156】

【化58】

50

く、水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、もしくはアリール基、

$R^{146} \sim R^{149}$: 同一でも異なっていても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基

10 は同一の基でなくても良い、

$Y : -CO-$ 、もしくは $-SO_2-$ 、

Z, B : 単結合、もしくは $-O-$ 、

A : メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、

E : 単結合、もしくはオキシメチレン基、

$a \sim z, a1 \sim y1$: 複数の時、()内の基は同一または異なっていてもよい、

$a \sim q, s, t, v, g1 \sim i1, k1 \sim m1, o1, q1, s1, u1 : 0$ もしくは1~5の整数、

20 $r, u, w, x, y, z, a1 \sim f1, p1, r1, t1, v1 \sim x1 : 0$ もしくは1~4の整数、

$j1, n1, z1, a2, b2, c2, d2 : 0$ もしくは1~3の整数、 $z1, a2, c2, d2$ のうち少なくとも1つは1以上、

$y1 : 3 \sim 8$ の整数、

$(a+b), (e+f+g), (k+l+m), (q+r+s), (w+x+y), (c1+d1), (g1+h1+i1+j1), (o1+p1), (s1+t1) \geq 2$ 、

$(j1+n1) \leq 3$ 、

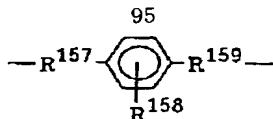
$(r+u), (w+z), (x+a1), (y+b1), (c1+e1), (d1+f1), (p1+r1), (t1+v1), (x1+w1) \leq 4$ 、但し一般式[5]の場合は $(w+z), (x+a1) \leq 5$ 、

30 $(a+c), (b+d), (e+h), (f+i), (g+j), (k+n), (l+o), (m+p), (q+t), (s+v), (g1+k1), (h1+l1), (i1+m1), (o1+q1), (s1+u1) \leq 5$ 、

を表す。

【0160】

【化60】



【0157】 R^{157} 、 R^{159} : 同一でも異なっても良く、単結合、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、もしくはカルボキシル基、

R^{158} : 水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシル基、但し、水酸基が酸分解性基(例えば、 t -ブロキシカルボニルメチル基、 t -ブロピラニル基、1-エトキシ-1-エチル基、1- t -ブロキシ-1-エチル基)で置き換ってもよい。

R^{119} 、 R^{120} : 同一でも異なっても良く、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、但し本願において低級アルキル基とは炭素数1~4のアルキル基を指す、

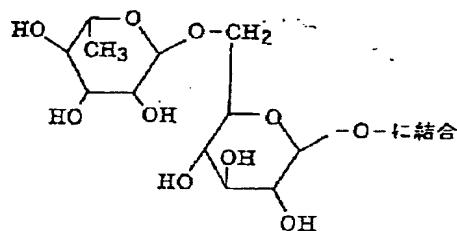
$R^{124} \sim R^{127}$: 同一でも異なっても良く、水素原子もしくはアルキル基、

$R^{135} \sim R^{137}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、もしくはアシロキシ基、

R^{142} : 水素原子、 $-R^0-COO-C$ (R^{01}) (R^{02}) (R^{03}) 又は $-CO-O-C$ (R^{01}) (R^{02}) (R^{03})、もしくは

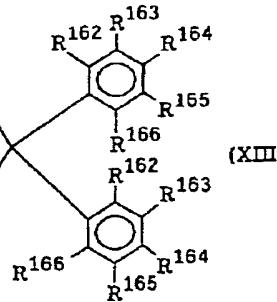
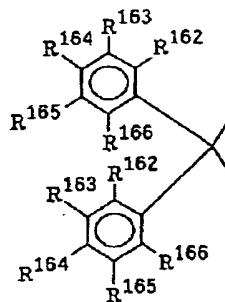
【0158】

【化59】



【0159】 R^{144} 、 R^{145} : 同一でも異なっても良

97

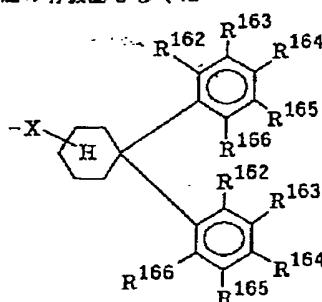


(XIII)

ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ もしくは $-S=O-$

R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



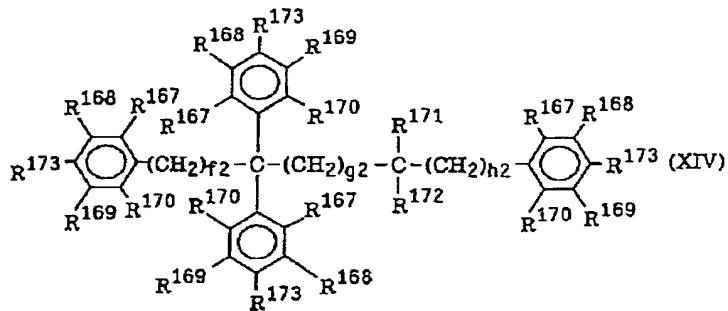
$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっていても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い。

X : 2価の有機基、

e2 : 0もしくは1、を表わす。

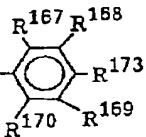
【0161】

【化61】



ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{171}, R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは 

R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

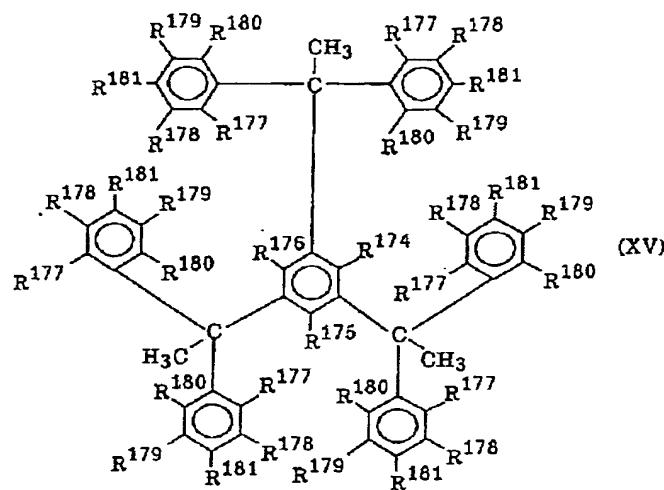
$f2, h2$: 0もしくは1、

$g2$: 0もしくは1~4の整数、

を表す。

【0162】

【化62】

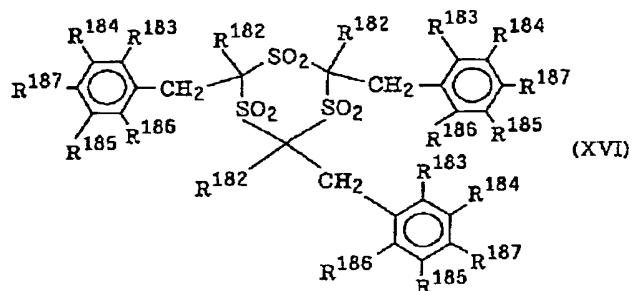


ここで、

$R^{174} \sim R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。



ここで、

R^{182} : 水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなく
ても良い、

$R^{183}-R^{186}$: 水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル
基、もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同
一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

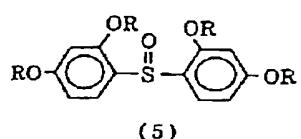
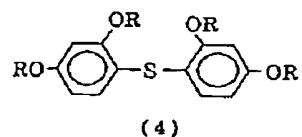
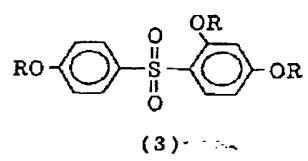
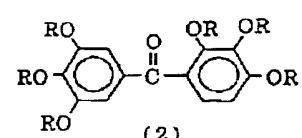
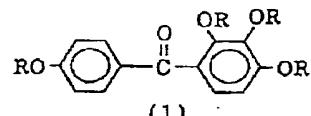
R^{187} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基も
しくは、 $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その
他は水酸基である、

を表す。

【0164】好ましい化合物骨格の具体例を以下に示
す。

【0165】

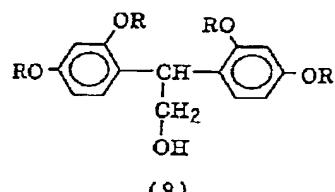
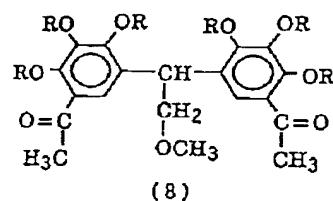
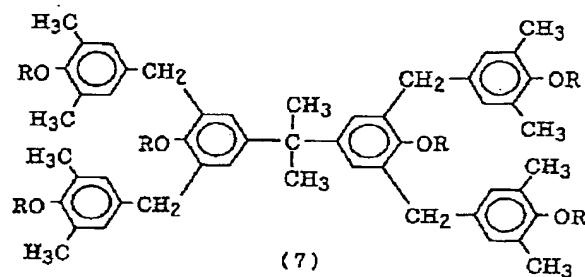
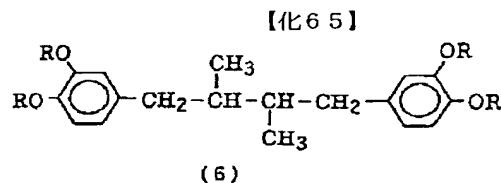
【化64】

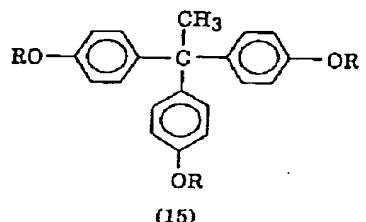
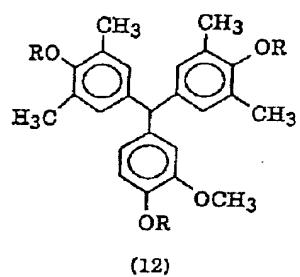
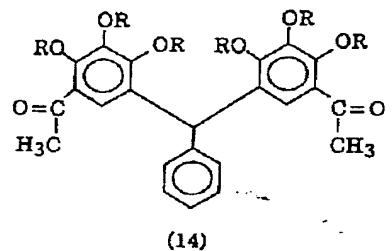
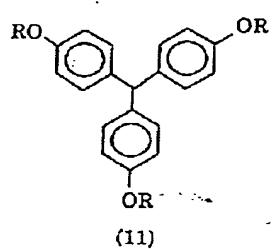
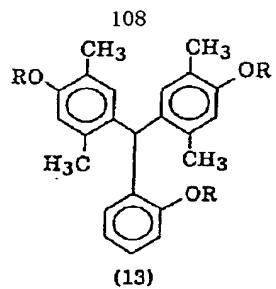
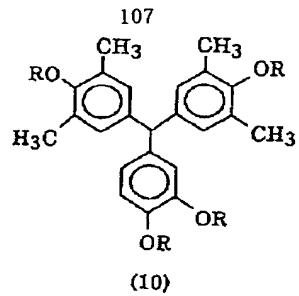


105

106

【0166】

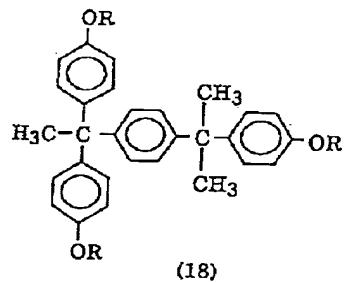
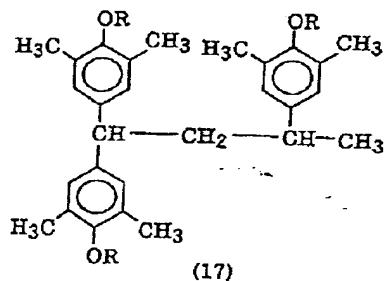
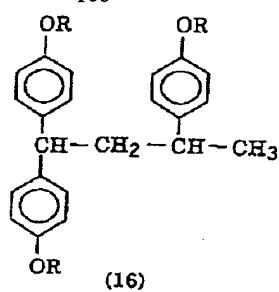
【0167】
【化66】



【0168】
【化67】

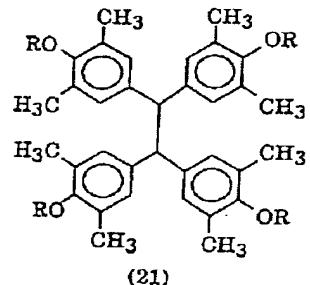
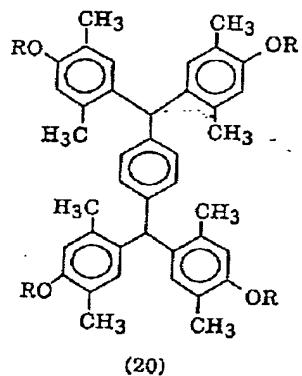
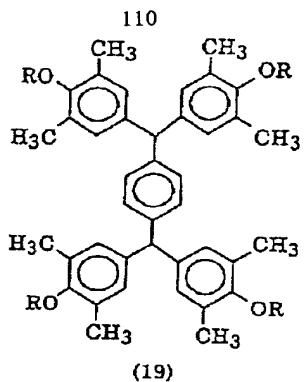
【0169】
【化68】

109

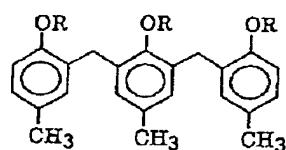
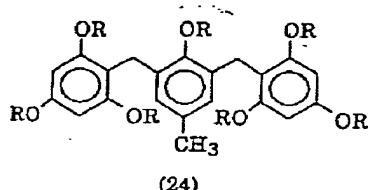
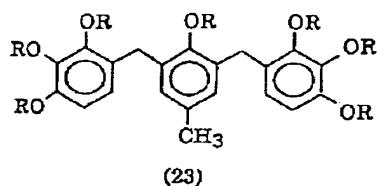
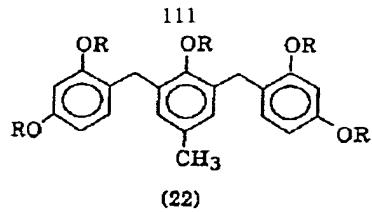


【0170】
【化69】

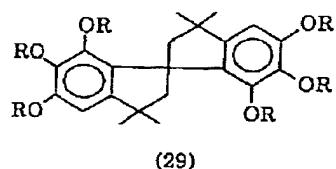
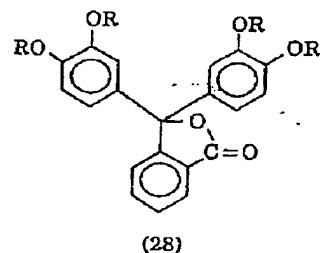
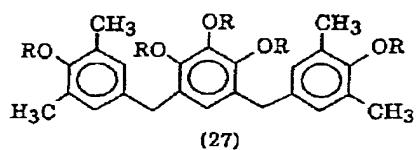
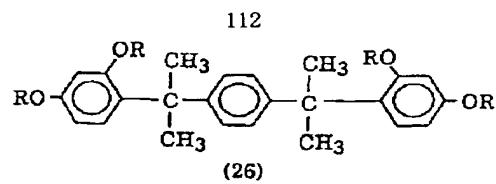
110



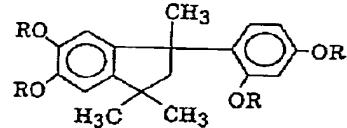
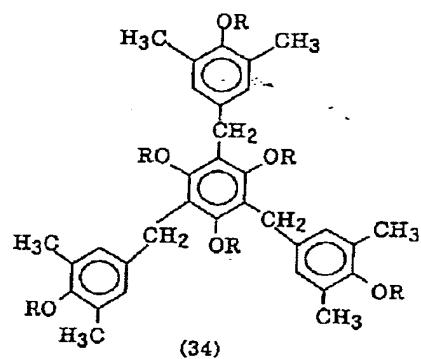
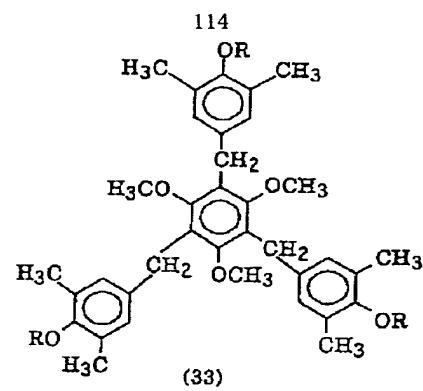
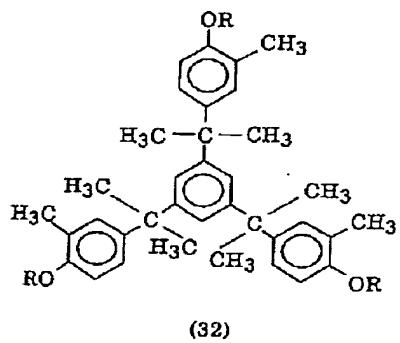
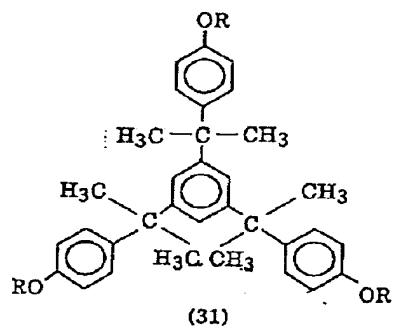
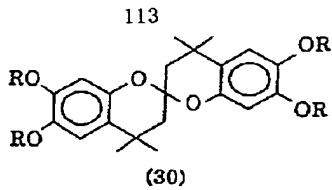
【0171】
【化70】



【0172】
【化71】



【0173】
30 【化72】

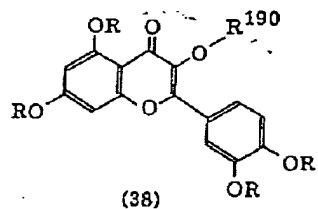
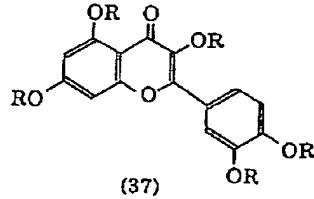
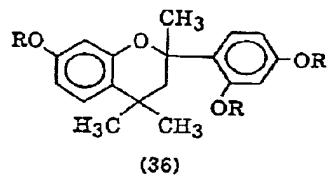
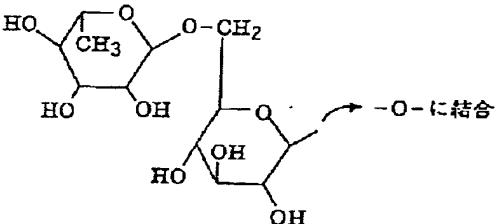


【0174】

【化73】

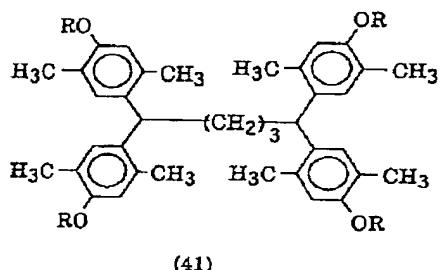
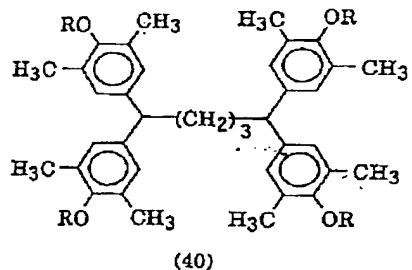
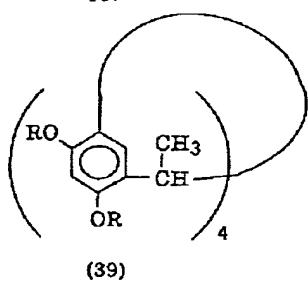
【0175】

【化74】

但し、R¹⁹⁰:

【0176】
【化75】

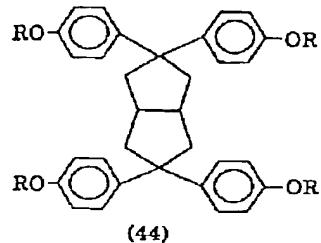
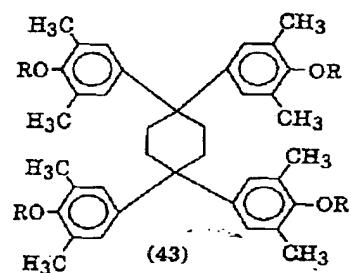
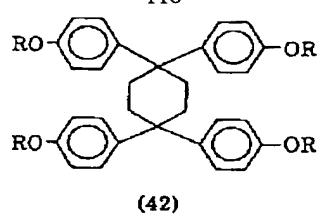
117



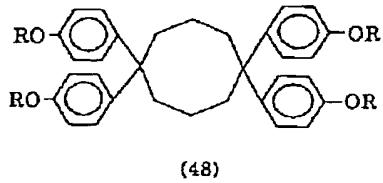
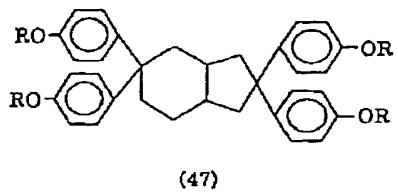
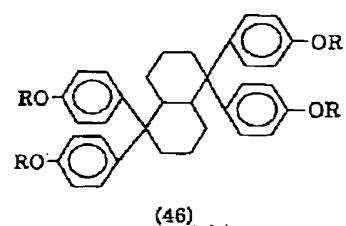
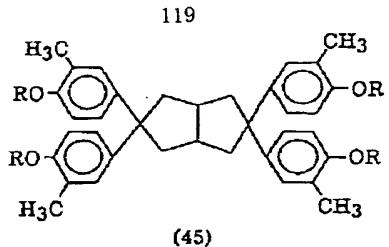
【0177】
【化76】

30

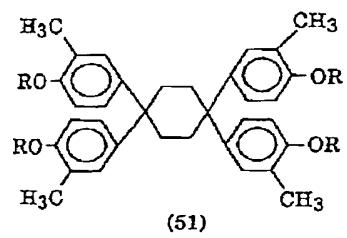
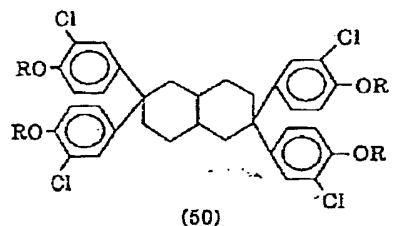
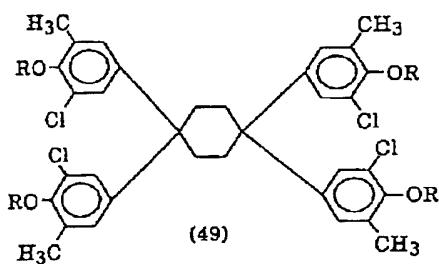
118



【0178】
【化77】

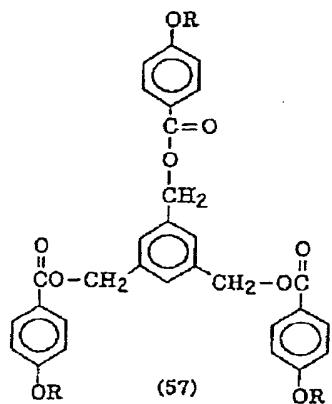
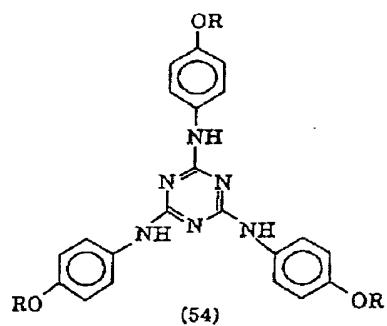
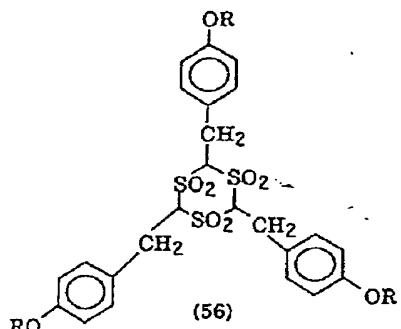
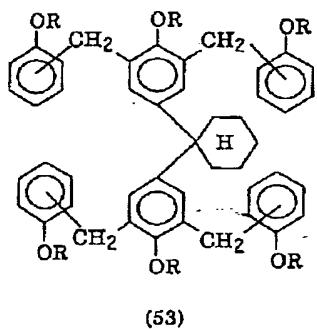
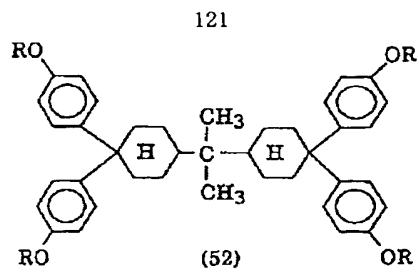
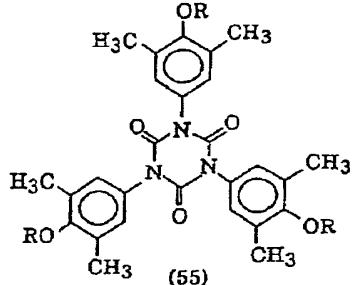


【0179】
【化78】



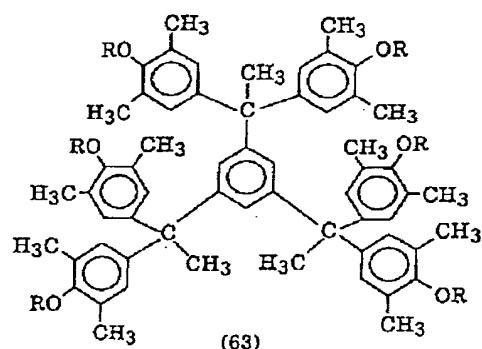
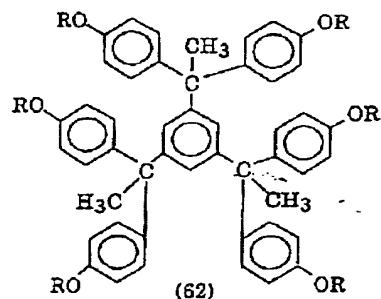
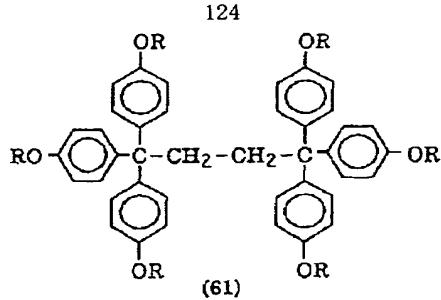
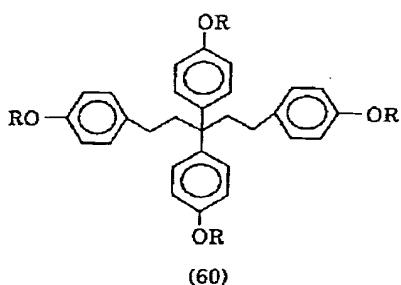
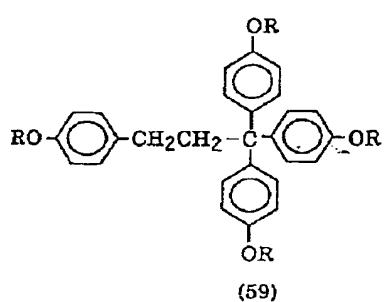
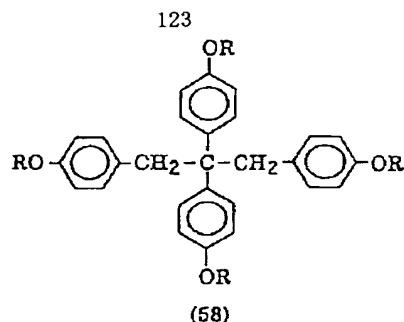
【0180】
30 【化79】

122



【0181】
【化80】

【0182】
【化81】



【0183】
【化82】

【0184】化合物(1)～(63)中のRは、水素原子、

【0185】

【化83】

$-\text{CH}_2\text{-COO-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{-COO-}(\text{C}_4\text{H}_9)^t$ 、
 $-\text{COO-}(\text{C}_4\text{H}_9)^t$ もしくは



【0186】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくても良い。

【0187】本発明において、上記溶解阻止化合物の添加量は、酸発生化合物、アルカリ可溶性樹脂と組み合わせる場合、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として3～50重量%であり、好ましくは5～40重量50%、より好ましくは10～35重量%の範囲である。

【0188】IV-2. 低分子フェノール性化合物

本発明で使用できる低分子フェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0189】このフェノール化合物の好ましい添加量は全樹脂量に対して0~50重量%であり、更に好ましくは0~30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0190】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0191】レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトシ-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトロール、4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフオキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルфон、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α'' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

【0192】IV-3. 染料

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具

体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエンタル化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

10 【0193】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の感光性組成物をiまたはg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T, 9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン1, 2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノン、3, 3'-カルボニルルービス(5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は反射防止膜を設けた基板からの反射光を一層低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を確実に除去して、定在波を無くす効果を発現する。

【0194】IV-4. 溶剤類

本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロヘキタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチラセテート、エチレングリコールモノエチルエーテラセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテラセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミ

ド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0195】IV-5. 界面活性剤類

上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、F173(大日本インキ(株)製)、フローラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0196】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例:シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に必要により反射防止膜の塗布液をスピナ一、コーティー等の適当な塗布方法によって塗布した後ベークして反射防止膜材料用組成物を硬化させ反射防止膜を作成する。その後、フォトレジスト組成物を塗布し、次に所定のマスクを通して、露光し、現像、 rins、乾燥することにより良好なレジスト塗設物を得ることができる。必要に応じて露光後加熱(Post Exposure Bake)を行う。

【0197】本発明のポジ型フォトレジスト組成物の現

10

20

20

30

30

40

50

像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノーアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0198】これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド及びコリンである。

【0199】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

1. 構成素材の合成例

(1) 光酸発生剤

【光酸発生剤の合成例-1】[トリフェニルスルホニウム・ドデシルベンゼンスルホネート] トリフェニルスルホニウムC1塩の4.5%水溶液19.9g(0.030モル)をイオン交換水200mlに溶解した。この溶液にハード型(分岐型)ドデシルベンゼンスルホン酸Na塩10.5g(0.030モル)のイオン交換水400ml溶液を、室温にて搅拌下添加した。析出した粘調固体をデカントにて分離し、イオン交換水1Lにて水洗した。得られた粘調固体をアセトン100mlに溶解し、イオン交換水500mlに搅拌下投入して再晶析させた。析出物を真空下、50℃にて乾燥した結果、ガラス状固体15.5gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物(I-3すなわちトリフェニルスルホニウム・ドデシルベンゼンスルホネート)であることを確認した。以後この化合物をPAG-Aと記す。

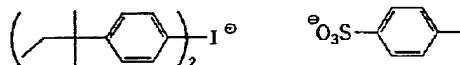
【0200】【光酸発生剤の合成例-2】[ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウム・p-トルエンスルホネート] ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウム・C1塩12.9g(0.030モル)をイオン交換水400mlに溶解した。この溶液にp-トルエンスルホン酸Na塩5.7g(0.030モル)のイオン交換水400ml溶液を、室温にて搅拌下添加した。析出した粘調固体をデカントにて分離し、イオン交換水1Lにて水洗した。得られた固体をアセトン100mlに溶解し、イオン交換水500mlに搅拌下投入して再晶析させた。析出物を真空下、50℃にて乾燥した結果、粉体2.1.7gを得た。NMR測定により、この固体が下記本

発明の化合物（ビス（p-t-ブチルフェニル）ヨードニウム・p-トルエンスルfonyネート）であることを確認した。以後この化合物をPAG-Bと記す。なお、後述する方法によって求めたPAG-Aの酸生成收率を1としたときのPAG-Bの酸生成收率は1.33であった。

【0201】

【化84】

PAG-B



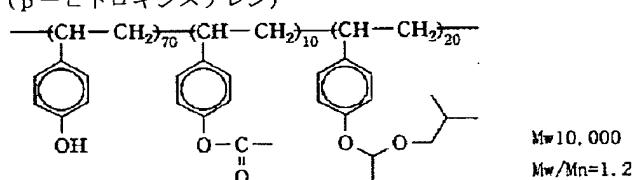
【0202】(2) 成分樹脂

【樹脂の合成例-1 (P-1)】

(a) ポリ（p-ヒドロキシスチレン）26.5gに2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオニ酸メチル）を添加してイソプロパノール中、窒素気流下、80°Cで8時間重合反応させた。反応液を冷却後メタノール溶液1700ml中に注入して晶析させ、析出晶を濾取し、メタノール洗浄、減圧乾燥して白色粉末のポリ（p-t-ブチルヒドロキシスチレン）23.4gを得た（重量分子量23,000）。

【0203】(b) このポリ（p-t-ブチルヒドロキシスチレン）35.3gをイソプロパノールに懸濁させ、濃塩酸50mlを注入して攪拌還流4時間行った。反応液を冷却後、水300ml中に注入して晶析させ、析出晶を濾取し、水洗し、減圧乾燥して白色粉末のポリ（p-ヒドロキシスチレン）22.1gを得た。

【0204】(c) ポリ（p-ヒドロキシスチレン）



【0207】2. 実施例に使用したその他の化合物

(1) 実施例に使用した有機塩基化合物

BASE-A, BASE-B, BASE-Cと記した下記化学名の有機塩基化合物を使用した。

BASE-A 2,4,5-トリフェニルイミダゾール

BASE-B 1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-ノネン

BASE-C 4-ジメチルアミノピリジン

【0208】(2) 実施例に使用した低分子酸分解性溶解阻止剤

下記の低分子酸分解性溶解阻止剤を使用した。

酸分解性溶解阻止剤-a 例示化合物(60)のRがt-ブチルヒドロキシカルボニルメチル基である化合物。

酸分解性溶解阻止剤-b 例示化合物(60)のRがt-ブチルヒドロキシカルボニル基である化合物。

16. 2gとモノクロル酢酸tert-ブチル3.0g及び無水炭酸カリウム2.8gをアセトン200mlに懸濁させ、攪拌還流を2時間行ったのち、反応液を冷却し、不溶解物を濾別仕し、ろ液を水3000ml中に注入して晶析させ、析出晶を濾取し、水洗し、減圧乾燥して白色粉末のポリ（p-ヒドロキシスチレン/p-ビニルフェノキシ酢酸tert-ブチル）15.8gを得た。ポリマー中のp-ヒドロキシスチレン単位とp-ビニルフェノキシ酢酸tert-ブチル単位の構成比はH

10 NMR測定から約9:1であった。

【0205】(d) 上記(c)のポリ（p-ヒドロキシスチレン/p-ビニルフェノキシ酢酸tert-ブチル）13.2g、イソブチルビニルエーテル3.0gを1、4-ジオキサン150mlに溶解して、これに触媒量のp-トルエンスルfony酸ピリジニウムを添加して室温で24時間攪拌反応させた。反応後、水5000ml中に注入して晶析させ、析出晶を濾取し、水洗し、減圧乾燥して下記構造のポリ（p-1-イソブトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ビニルフェノキシ酢酸tert-ブチル）共重合物の白色粉末1

20 0.8gを得た。ポリマー中のイソブトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-ビニルフェノキシ酢酸tert-ブチル単位の構成比はHNMR測定から約24:66:10であった。また、重量平均分子量(GPC法、ポリスチレン標準)は25,000であった。

【0206】

【化85】

酸分解性溶解阻止剤-c 例示化合物(62)のRがt-ブチルヒドロキシカルボニル基である化合物。

酸分解性溶解阻止剤-d 例示化合物(62)のRがt-ブチルヒドロキシカルボニルメチル基である化合物。

40 【0209】

3. 試験試料 [実施例1~8及び比較例1~6]の調製
(1) レジストの塗設

上記の合成例から選んだ(A)成分樹脂のポリマー、第1の光酸発生剤PAG-A、第2の光酸発生剤PAG-B、低分子酸分解性溶解阻止剤-A、B、C、D及び塩基性化合物BASE-A、B、Cを用いて表1に示す組成のフォトレジスト組成物の溶液を調整した。各試料溶液を0.2μmのフィルターで濾過したのち、スピンドルを用いて、シリコンウエハー上に塗布し、130°C、60秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥し

て、膜厚0.83μmの実施例1～8及び比較例1～6のレジスト膜を得た。

【0210】

【表1】

表1. 感光性組成物の处方

	ポリマー (本発明のA の化合物)	光酸発生剤 (本発明のB の化合物) (g)	光酸発生剤 (本発明のC の化合物)	光酸発生剤 の量 (B化合 物に対する 相対モル数)	低分子の酸 分解性溶解 阻止剤 (本発明のD の化合物) (g)	有機塩基化 合物 (本発明のE の化合物)	有機塩基化 合物の量 (C化合物に に対する相対 モル数)
実施例 1	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.008g)	PAG-B	10 mol%	阻止剤-a (0.05g)	BASE-A	1.0
実施例 2	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.008g)	PAG-B	10 mol%	阻止剤-a (0.03g)	BASE-B	0.8
実施例 3	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.008g)	PAG-B	10 mol%	阻止剤-b (0.02g)	BASE-C	1.1
実施例 4	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.009g)	PAG-B	25 mol%	阻止剤-b (0.03g)	BASE-B	1.0
実施例 5	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.009g)	PAG-B	50 mol%	阻止剤-c (0.04g)	BASE-A	1.2
実施例 6	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.009g)	PAG-B	15 mol%	阻止剤-c (0.03g)	BASE-C	0.9
実施例 7	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.009g)	PAG-B	20 mol%	阻止剤-d (0.04g)	BASE-B	1.0
実施例 8	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.009g)	PAG-B	50 mol%	阻止剤-d (0.02g)	BASE-A	1.1
比較例 1	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.008g)			阻止剤-a (0.05g)		
比較例 2	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.008g)	PAG-B	10 mol%	阻止剤-a (0.05g)	BASE-A	0.2
比較例 3	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.008g)	PAG-B	10 mol%	阻止剤-a (0.05g)	BASE-A	2.5
比較例 4	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.008g)			阻止剤-a (0.05g)	BASE-A (0.007g)	
比較例 5	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.008g)	PAG-B	10 mol%		BASE-A	1.0
比較例 6	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.008g)	PAG-B	10 mol%		BASE-C	1.1

【0211】(2) レジストパターンの作成

このレジスト膜に、ニコン社製NSR-1505EX (248nmKrFエキシマレーザーステッパー (NA = 0.42)) を用いて露光を行った。露光直後にそれぞれ110°Cの真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、ただちに富士フィルムオーリン(株)製FH D5現像液 (2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド (TMAH) 水溶液) に60秒間浸漬して現像を行い、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにしてシリコンウエハー上にレジストパターンを得た。

【0212】4. 評価方法

(1) 相対感度

40 相対感度は、露光直後にベークし、現像してパターンを形成したとき0.3μmのL/S (ラインアンドスペース) のマスクパターンが設計通りの寸法に仕上がるときの露光量を最適露光量として、その値で表1の比較例4の最適露光量を割った値を相対感度として表した。数字の大きい方が高感度である。

【0213】(2) 解像力

最適露光量において解像する最小パターンサイズを表す。

【0214】(3) 定在波の評価

50 露光直後にベークし、現像して得た0.3μmのL/S

(ラインアンドスペース) のパターンの観察によって定在波の5段階の相対評価を行った。定在波の全く見られないレベルを5とし、比較例4のレベルを1とした。

【0215】(4) 露光から露光後のピークまでの経時による寸法変化

露光直後にピークし、現像して得た0.3 μmのL/S (ラインアンドスペース) のパターンの最適露光量でのライン幅から露光後通常のクリーンルームに2時間放置したのち、ピークし、現像して得たパターンの前述の最適露光量での0.3 μmのL/Sのライン幅を引いた値を露光から露光後のピークまでの経時による寸法変化とした。

【0216】(5) 光酸発生剤の分解効率の測定方法
本発明にかかる第1及び第2の光酸発生剤の分解効率の測定は次の方法で行われる。メトキシスチレンポリマー 0.25 g と光酸発生剤 0.236 mmol をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) に溶かし、全量 10.0 g にする。この溶液をシリコンウエハーにスピンドル塗布し、真空吸着式のホットプレート上で 110 °C, 60 秒のピークを行い、1.5 ミクロンの厚みの膜を形成した。この膜を 3 cm 角のサイズに切り取り、K r

表2. 評価結果

	相対感度	解像力	低在波	露光から露光後のピークまでの経時による寸法変化
実施例 1	1.2	0.27	4	0.005 μm 以下
実施例 2	1.0	0.26	5	0.009 μm
実施例 3	1.1	0.27	4	0.005 μm 以下
実施例 4	1.1	0.27	5	0.005 μm 以下
実施例 5	1.0	0.28	4	0.005 μm 以下
実施例 6	1.2	0.27	5	0.006 μm
実施例 7	1.0	0.26	5	0.005 μm 以下
実施例 8	1.1	0.27	4	0.005 μm 以下
比較例 1	2.0	0.28	4	0.100 μm
比較例 2	1.1	0.28	2	0.050 μm 以下
比較例 3	0.7	0.29	1	0.005 μm 以下
比較例 4	1.0	0.28	1	0.005 μm 以下
比較例 5	0.8	0.26	3	0.005 μm 以下
比較例 6	0.7	0.26	3	0.005 μm 以下

【0219】表2の結果は、本発明の構成を持つレジストはいずれも相対感度、解像力、定在波の程度、露光後のピークまでの経時による寸法変化の各性能特性が揃って優れているのに対して、比較例1は、感度は高いが、露光から露光後のピークまでの経時による寸法変化も大きく、比較例2は、定在波が大きく、露光から露光後のピークまでの経時による寸法変化も大きい。また、比較例3と4は定在波が大きく、比較例5と6は、さらに感度も低いなどそれぞれに欠点を有しており、本発明の効果を發揮させるには請求項に記した規定条件を満たす2種類の

Fエキシマレーザーで全面露光を行った。露光量を0～500 mJ/cm²の範囲で変化させた。露光した膜をPGMEAで溶かし、さらに100mLのTHFに15 mgの色素【N-(n-オクチル)-4-(オキソフェニリデンエチリデン)ビリジン】を溶かした溶液1mLを加え、全量を10 mLとした。露光量の異なる膜についてそれぞれ同じ操作を行い同様の溶液を調整した。この溶液の615 nmにおける吸光度Aを島津製作所製分光光度計UV2500-Pにより測定した。縦軸が吸光度A、横軸が露光量のグラフを作成し、その露光量0 mJ/cm²における接線の傾きをαとした。また、そのグラフの露光量0 mJ/cm²における吸光度をA₀、露光量500 mJ/cm²における吸光度をA_{max}とした。この時光酸発生剤の分解効率を下記の式で定義した。

$$\text{分解率} (\%) = (A_0 - \alpha) / (A_0 - A_{max}) \times 100$$

【0217】5. 結果

評価結果を下記表2に示す。

【0218】

20 【表2】

光酸発生剤、第2の光酸発生剤の発生酸に見合う量の塩基性化合物及び一般式【I】のアセタール型酸分解性基を含む樹脂からなり、さらに低分子溶解性阻止化合物をも含んだ本発明の構成要件を満たした樹脂が上記の各性能特性を有し、同じ素材を用いても添加量比が構成要件と異なったり、光酸発生剤を一種類しか用いない比較例では発明の効果が現れないことが示されている。

【0220】

【発明の効果】本発明の構成要件のポジ型レジスト組成物は、定在波が小さく、解像力が高く、露光から露光後

ベークまでの経時の寸法変化が少ない。したがって優れた垂直プロファイルのパターンが得られる。とりわけ、この特性はコンタクトホール形成のさいに有利であり、

したがって本発明の構成になるレジスト組成物はコンタクトホール形成用レジスト組成物として有効である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
101/06		101/06	
G 0 3 F 7/032		G 0 3 F 7/032	
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AA03 AA11
 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00
 BE07 BE10 CB13 CB17 CB29
 CB41 CB42 CC20 DA17 DA20
 FA01 FA12 FA17
 4J002 AA00X AA05W BC12W BC12X
 BC13W BG03X BH01X BH02X
 CC03X CC10X EB106 EE027
 EE037 EH127 EJ007 EL077
 EL087 EL097 ER028 EU028
 EU048 EU078 EU088 EU118
 EU128 EU138 EU148 EU186
 EU187 EU197 EU226 EU238
 EV067 EV077 EV207 EV216
 EV217 EV227 EV246 EV296
 EV307 FD206 FD207 FD208
 GP03